Über die katalytische Zersetzung des Diazomethans und das Polymethylen.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät

der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

WILHELM WERLE

aus Frankfurt a/Main.

1938

DISSERTATIONS-VERLAG G. H. NOLTE DÜSSELDORF

Als Dissertation angenommen am 10. April 1937

Berichterstatter: Professor Dr. Meerwein

Tag der mündlichen Prüfung: 14. April 1937

Dekan: Professor Dr. phil., Dr. Ing. Wachtsmuth

—

Gedruckt mit der Genehmigung der Fakultät

R.U.
BIBLIO
LEID

THEORETISCHER TEIL.

Die alipathischen Diazoverbindungen, deren einfachster Vertreter das im Jahre 1895 von v. Pechmann[1]) entdeckte Diazomethan darstellt, zeichnen sich durch eine besonders große Reaktionsfähigkeit und eine leichte Zersetzlichkeit aus. Bei längerem Aufbewahren oder beim Erhitzen zerfallen sie mehr oder weniger leicht in Stickstoff und Methylenderivate, die je nach der Natur der Diazoverbindungen und den eingehaltenen Reaktionsbedingungen entweder zu Äthylenderivaten zusammentreten oder sich mit einem zweiten Molekül der Diazoverbindungen zu Azinen kondensieren. So liefert das Dimethoxy-diphenyl-diazomethan bei tiefen Temperaturen das Dimethoxy-benzophenonazin (I), bei höheren Temp. das Tetramethoxy-tetraphenyl-aethylen (II)[2]).

$$2\,(CH_3OC_6H_4)_2\,C{:}N{\vdots}N \begin{cases} (CH_3OC_6H_4)_2\,C{=}N{-}N{=}C(C_6H_4OCH_3)_2 & (I) \\ (CH_3OC_6H_4)_2\,C{=}C\,(C_6H_4OCH_3)_2 & (II) \end{cases}$$

Die Zersetzung der aliphatischen Diazoverbindungen wird durch Gegenwart verschiedener Stoffe katalytisch beschleunigt. So erwähnt Bamberger[3]), daß unglasierte Tonstückchen zersetzend auf ätherische Diazomethanlösungen einwirken. Am bekanntesten ist die katalytische Wirkung von Kupfer und Kupfersalzen. So wird der Zerfall des Diazoessigesters in Stickstoff und Fumarsäureester durch Kupferpulver[4]), Acetylenkupfer[5]) und durch Kupfersulfat[6]) außerordentlich beschleunigt. Weniger energisch wirken Platin, Quecksilber und Aluminium. Eine ähnliche Erleichterung der Stickstoffabspaltung durch Platin beobachtete Staudinger bei Acyldiazoessigestern. Auch die Halogene und die Säuren bewirken eine meist äußerst stürmisch verlaufende Zersetzung der aliphatischen Diazoverbindungen, doch tritt in diesem Falle im allgemeinen das primär entstehende Methylenderivat mit dem angewandten Reagens zu Methylendihaloiden bezw. Säureestern zusammen, so daß eine katalytische Wirkung dieser Verbindungen nur in Ausnahmefällen beobachtet wird.

So wird das Diphenylendiazomethan, das sich beim Kochen in Benzollösung nicht verändert, bei Zusatz von Jod zu seiner alkoholischen Lösung schon in der Kälte unter Abspaltung von

1) v. Pechmann, B. **27**, 1888 (1894).
2) Staudinger und Kupfer, B. **44**, 2201. (1911).
3) Ber. **39**, 1955 (1906).
4) Loose, J. pr. **79**, 507. (1909).
5) Müller und Gottfried, J. pr. **110**. 40. (1925).
6) Lorey, J. pr. **124**, 189. (1930).

Stickstoff in Di-biphenylenaethylen übergeführt. Den gleichen Kohlenwasserstoff erhält man beim Einleiten von Jodwasserstoff in die siedende Xylollösung der Diazoverbindung[7]).

Gelegentlich einer Untersuchung über die Methylierung von Alkoholen mit Diazomethan in Gegenwart von Katalysatoren machten H. Meerwein und W. Burneleit[8]) die überraschende Beobachtung, daß das Diazomethan in indifferten Lösungsmitteln durch Borsäureester in kurzer Zeit unter Stickstoffabspaltung zerlegt wird. Dabei scheidet sich ein voluminöser Niederschlag ab, der als Polymethylen angesehen wurde, dessen Entstehung bei der Selbstzersetzung ätherischer Diazomethanlösungen bereits von v. Pechmann[9]) und Bamberger[10]) beobachtet wurde. Die weitere Verfolgung dieser Beobachtung bildet den Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

Zunächst stellte ich fest, daß bei der katalytischen Zersetzung des Diazomethans durch Borsäureester ausschließlich Polymethylen entsteht, das stets in praktisch quantitativer Ausbeute erhalten wurde. Insbesondere konnte die Bildung von Aethylen nicht nachgewiesen werden. Da auch die Abspaltung des Stickstoffes quantitativ erfolgt, entstehen auch keine stickstoffhaltigen Produkte, wie das z. B. bei der unkatalysierten Zersetzung des Diazomethans durch Licht der Fall ist. Da bei der Zersetzung aliphatischer Diazoverbindungen häufig die Bildung von Azinen beobachtet wird, habe ich besonders sorgfältig auf die Anwesenheit von Formalazin unter den Reaktionsprodukten geprüft. In Übereinstimmung mit den Beobachtungen von v. Pechmann[11]) konnte jedoch kein Formalazin nachgewiesen werden.

Wie ich feststellte, wird eine gleichartige Zersetzung der Diazomethanlösungen nicht nur durch Borsäureester sondern durch alle Verbindungen des dreiwertigen Bors bewirkt, soweit sie in organischen Lösungsmitteln löslich sind und nicht durch Diazomethan methyliert werden, z. B. durch Borfluorid, Borchlorid, Pyroboracetat und die Boralkyle[12]).

Um einen Anhalt in bezug auf die Wirksamkeit der verschiedenen Borverbindungen zu gewinnen, habe ich die Geschwindigkeit des Diazomethanzerfalls in Gegenwart der genannten Katalysatoren quantitativ gemessen. Hierzu benutzte ich die von Fränkel für die katalytische Zersetzung des Diazoessigesters verwendete Apparatur. Eine eingehende Beschreibung

---

7) Staudinger, B. **44**, 2008. (1911).
8) Meerwein und Burneleit, B. **61**, 1843, Anm. 9 (1928).
9) v. Pechmann, B. **31**, 2643. (1898).
10) Bamberger, B. **33**, 956. (1900).
11) v. Pechmann, B. **45**, 501. (1912).
12) Im Hinblick auf diese Beobachtung ist es von Interesse, daß bereits Herzig und Schönbach (M. 33, 677) festgestellt haben, daß die Zersetzung ätherischer Diazomethanlösungen durch Zugabe von amorphem Bor beschleunigt wird.

derselben ist von J. H. Walton[13]), sowie in der Dissertation von H. Pöhls[14]) gegeben worden. Als Lösungsmittel für das Diazomethan wurde bei den folgenden Versuchen stets Anisol genommen, das das Diazomethan relativ gut löst (ca. 2 g in 100 ccm) und dessen Dampfdruck bei Zimmertemperatur so gering ist, daß dadurch kein merklicher Fehler entsteht.

Das Diazomethan wurde nach H. Meerwein und W. Burneleit[15]) aus Nitrosomethylurethan und Natriumglykolatlösung entwickelt und durch ein mit Natriumhydroxyd gefülltes Rohr geleitet, um die letzten Reste von Wasser und Alkohol zu entfernen. Die quantitative Bestimmung des Diazomethangehaltes erfolgte nach Marshall und Acree[16]) durch Titration mit ätherischer Benzoesäure. Der Endwert bei der katalytischen Zersetzung der Diazomethanlösungen wurde durch Einbringen von Salicylsäure in das Zersetzungskölbchen ermittelt.

Die katalytische Zersetzung des Diazomethans durch Borsäureester verläuft monomolekular, d. h. es berechnen sich die Geschwindigkeitskonstanten nach der Gleichung $K = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$. Wie die folgenden Beispiele zeigen, erhält man unter Zugrundelegung dieser Gleichung befriedigende Geschwindigkeitskonstanten:

Tabelle I.

Angewandt: ca. 1/300 Mol Diazomethan, 1/5000 Mol Katalysator in 11 ccm Anisol. Temp. 17°.
Katalysator: Borsäure-aethylester.

Zeit in Min.	ccm Stickstoff	Proz. zersetztes Diazomethan	K.
3	21,9	32,4	0,12
4	26,4	39,1	0,12
6	36,8	53,0	0,13
7	40,4	59,9	0,13
9	46,7	67,8	0,13
10	49,3	72,9	0,13
unendl.	67,4	100	—
			Mittel: 0,13

13) J. H. Walton, Ph. Ch. **47**, 188. (1904).
14) H. Pöhls, Diss. Marburg 1931.
15) H. Meerwein und W. Burneleit, B. **61**, 1840. (1928).
16) Marshall und Acree, B. **43**, 2324. (1910).

Tabelle II.

Angewandte Mengen wie in Tabelle I.
Katalysator: Borsäure-isopropylester.

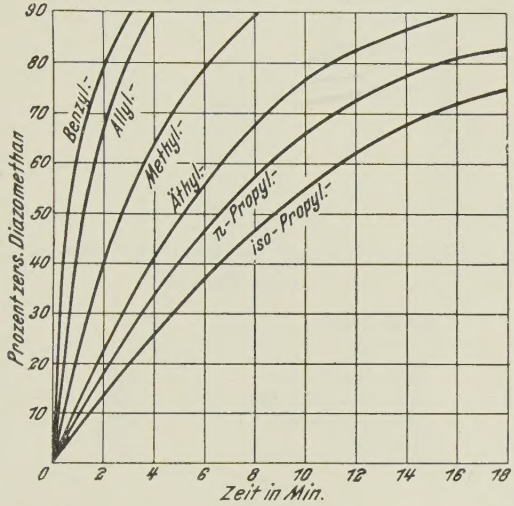
Zeit in Min.	ccm Stickstoff	Proz. zersetztes Diazomethan	K.
7	28,0	41,2	0,076
9	35,2	51,7	0,078
12	42,2	62,0	0,078
15	47,3	69,5	0,077
18	51,4	75,6	0,077
uuendl.	68,0	100	—
			Mittel: 0,077

Es muß jedoch hervorgehoben werden, daß die Geschwindigkeitskonstanten keineswegs in allen Fällen eine so befriedigende Konstanz aufweisen, wie in den beiden aufgeführten Beispielen. Vor allen Dingen hat sich gezeigt, daß die Geschwindigkeitskonstanten zu Beginn der Reaktion meist erheblich kleiner sind. Es hat sich nicht mit Sicherheit feststellen lassen, ob diese Erscheinung auf eine schlechte Durchmischung der Anisollösungen mit dem Katalysator beruht, oder ob der Sauerstoff eine spezifische antikatalytische Wirkung ausübt, was im Hinblick auf die antikatalytische Wirkung anderer weiter unten beschriebener Substanzen nicht ausgeschlossen erscheint. Die Schwierigkeit diese Frage zu entscheiden, beruht darauf, daß es nicht gelingt, die Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedenen Versuchen genau zu reproduzieren, was mit der außerordentlichen Ermpfindlichkeit des Diazomethanzerfalls gegenüber den verschiedenartigsten katalytischen und antikatalytischen Einflüssen zusammenhängt. Bei der folgenden Beschreibung über die Wirksamkeit der verschiedenen Katalysatoren kann es sich aus diesen Gründen auch nur mehr um qualitative Unterschiede als um exakte quantitative Ergebnisse handeln.

Zunächst wurde die Wirksamkeit der verschiedenen Borsäureester auf die Diazomethanzersetzung untersucht. Zur Untersuchung gelangten: Borsäure-methylester, -aethylester, -n-propylester, -isopropylester, -benzylester, -methylglykolester, -monochloraethylester und -trichloraethylester. Die katalytische Wirksamkeit der genannten Ester erwies sich als so verschieden, daß es notwendig war, die Versuche bei verschiedenen Katalysator-Konzentrationen auszuführen und zwar wurde bei den weniger wirksamen Borsäurestern 1/5000 Mol und bei den stark wirksamen Borsäureestern 1/25000 Mol Katalysator in 11 ccm Lösung angewandt; im übrigen waren die Bedingungen bei beiden Versuchsreihen dieselben. Angewandt wurde etwa 1/300 Mol Diazo-

methan in 11 ccm Anisol, die Versuchstemp. betrug 17°. Die Ergebnisse dieser Versuche sind aus den folgenden Kurventafeln 1 u. 2 und der tabellarischen Zusammenstellung III u. IV. ersichtlich.

Tafel 1.



Tafel 2.

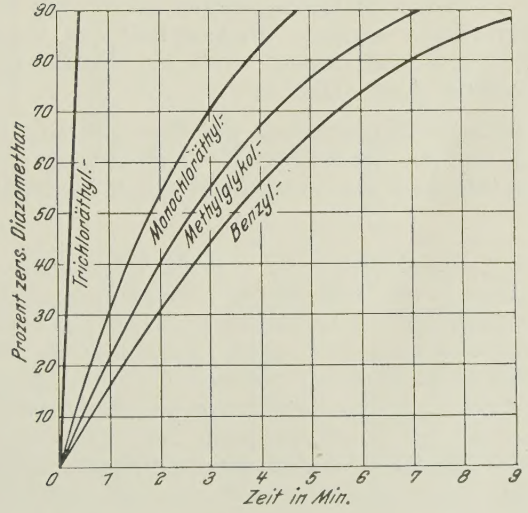


Tabelle III.

Katalysatorkonzentration: 1/5000 Mol Borsäureester in 11 ccm Anisol.

Brosäureester	K.
Benzylester	0,56
Allylester	0,37
Methylester	0,20
Aethylester	0,13
n-Propylester	0,096
iso-Propylester	0,076

Tabelle IV.

Katalysatorkonzentration: 1/25000 Mol Borsäureester in 11 ccm Anisol.

Borsäureester	K.
Trichlotaeihylester	5,9
Monochloraethylester	0,37
Methylglykolester	0,27
Benzylester	0,19

Wie man sieht, nimmt die Wirksamkeit bei den Borsäureestern der gesättigten aliphatischen Alkohole mit steigendem Molekulargewicht des dem Ester zu Grunde liegenden Alkohols sowie beim Übergang vom primären zum sekundären Alkohl ab. Daß es sich hierbei nicht um einen einfachen sterischen Einfluß handelt, folgt aus der überraschend starken Wirksamkeit des Borsäurebenzylesters und des Borsäureallylesters, sowie den Borsäureetern der negativ substituierten Aethylalkohole.

Die katalytische Wirksamkeit der Borsäureester ist, wie man aus Tabelle V und aus der Kurventafel 3 ersieht, der Borsäureesterkonzentration innerhalb der Versuchsfehler der Methode direkt proportional.

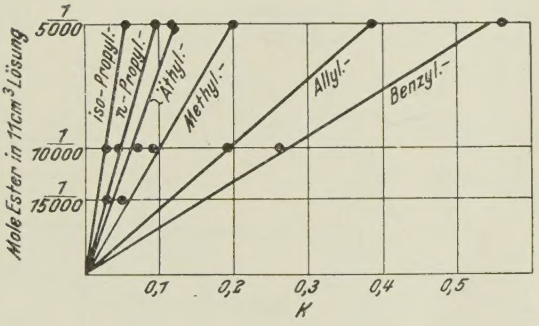
Tabelle V.

Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante von der Borsäureesterkonzentration.

Angewandt ca. 1/300 Mol Diazomethan in 11 ccm Anisol. T. = 17°.

Brosäure-ester	Katalysatorkonz. in 11 ccm Lösung = c	K.	K/c. 10^{-4}
Benzylester	1/10 000	0,25	0,25
„	1/5 000	0,56	0,28
Allylester	1/10 000	0,17	0,17
„	1/5 000	0,37	0,19
Methylester	1/10 000	0,095	0,095
„	1/5 000	0,20	0,10
Aethylester	1/15 000	0,039	0,060
„	1/10 000	0,058	0,058
„	1/5 000	0,13	0,065
n-Propylester	1/15 000	0,031	0,045
„	1/10 000	0,048	0,048
„	1/5 000	0,10	0,050
iso-Propylester	1/5 000	0,039	0,039
„	1/25 00	0,14	0,035

Tafel 3.



Die Wirksamkeit der übrigen Borverbindungen Borfluorid, Borchlorid, Pyroboracetat und Bortriaethyl ist so groß, daß die Katalysatorkonzentration auf ein 200stel der bei den Borsäureestern angewandten Menge reduziert werden mußte. Sie beträgt demnach bei den folgenden Versuchen 1/1 000 000 Mol oder 0,07 mg Borfluorid, 0,1 mg Borchlorid, 0,27 mg Pyroboracetat und 0,1 mg Bortriaethyl in den angewandten 11 cm der Anisol-Diazomethanlösungen. Angesichts der großen Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Borhaloide und des Pyroboracetats, sowie der Sauerstoff-

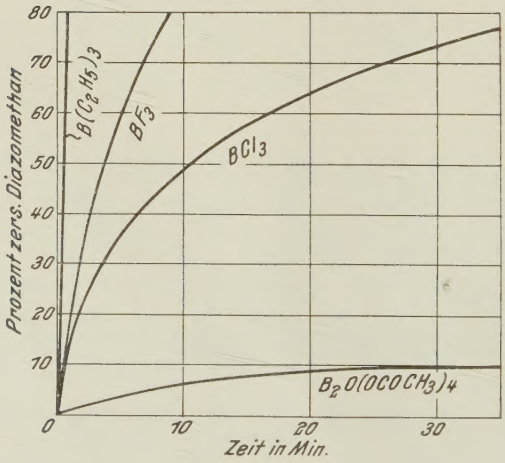
empfindlichkeit des Bortriaethyls, können diese Messungen keinen Anspruch auf große Genauigkeit machen. Die Tab. VI und die Kurventafel 4 gibt daher ein mehr qualitatives Bild von der großen Wirksamkeit dieser Borverbindungen wieder.

Tabelle VI.

Angewandt 1/1 000 000 Mol Katalysator in 11 cm Lösung. Temp. 17°.

Borverbindung	K.
Bortriaethyl	2,8
Borfluorid	0,29
Borchlorid	0,0054
Pyroboracetat	0,0042

Tafel 4.



Die Geschwindigkeitskonstanten zeigen bei diesen Versuchen keine so gute Konstanz, wie bei den Borsäureestern, vielmehr weisen sie eine ziemlich stark abnehmende Tendenz auf, was zweifellos damit zusammenhängt, daß bei der überaus großen Feuchtigkeitsempfindlichkeit dieser Substanzen das Entstehen kleiner Mengen freier Säuren nicht zu vermeiden ist, die entweder als solche oder als komplexe Halogenosäure eine ganz besonders starke katalytische Wirksamkeit besitzen. Die folgenden beiden Beispiele (Tab. VII und VIII) mögen diese Verhältnisse illustrieren.

Tabelle VII.

Diazomethankonzentration ca 1/300 Mol,
Katalysatorkonzentration 1/1 000 000 Mol in 11 ccm Anisol. T. = 17°.
Katalysator: Borfluorid.

Zeit in Min.	ccm Stickstoff	Proz. zersetztes Diazomethan	K.
0,35	8,0	12,5	0,40
0,67	16,2	25,4	0,43
1	21,2	33,3	0,41
1,33	24,8	39	0,37
1,67	27,6	43,5	0,33
2	30,4	48,0	0,33
2,5	33,1	51,5	0,30
3	35,8	56,5	0,28
3,5	37,9	59,2	0,27
4	39,8	62,7	0,25
5	42,8	67,5	0,22
6	45,6	72	0,22
7	47,8	75,5	0,20
10	52,1	82	0,18
15	56,5	89	0,14
unendl.	67,4	100	—

Mittel: 0,29

Tabelle VIII.

Konzentration wie oben.
Katalysator: Borfluorid.

Zeit in Min.	ccm Stickstoff	Proz. zersetztes Diazomethan	K.
3	2,7	4,3	0,014
6	3,6	5,7	0,01
10	4,6	7,3	0,0076
20	6,5	10	0,0055
30	8,0	12,6	0,0045
45	10,5	16,5	0,0041
60	12,9	20,3	0,0039
75	15,1	23,8	0,0039
90	17,2	27,1	0,0035
105	18,9	29,8	0,0035
120	20,8	32,8	0,0033
137	22,3	35,1	0,0032
150	23,8	37,5	0,0032
unendl.	63,2	100	—

Mittel: 0,0054

Die Wirksamkeit der Katalysatoren ist, wenn auch nicht sehr stark, vom Lösungsmittel abhängig. Bei den folgenden Ver-

suchen wurde in allen Fällen 1/1000 Mol des Katalysators: Borsäure-n-butylester angewandt, die Diazomethankonzentration betrug ca. 1/300 Mol in 11 ccm Lösung und die Versuchstemp. war 17°. Das Ergebnis dieser Versuche ist in Tab. IX niedergelegt.

Tabelle IX.

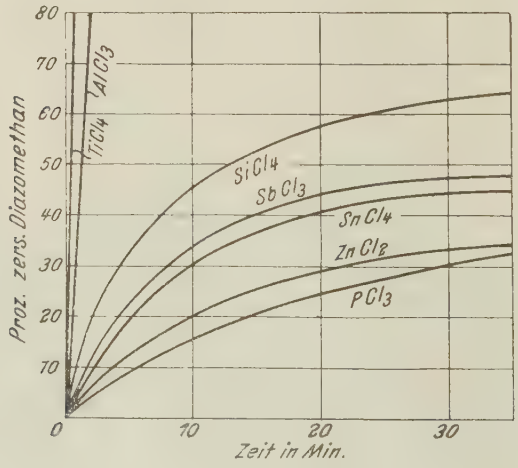
Diazomethankonzentration ca. 1/300 Mol,
Katalysatorkonzentration 1/1000 Mol in 11 ccm Lösungsmittel.
Temp. = 17°.

Lösungsmittel	K.
p-Xylol	0,34
Anisol	0,31
Nitrobenzol	0,19
Acetophenon	0,095
Amylather	0,050
Amylacetat	0,016
Methylcyclhexan	0,012

Ein Zusammenhang zwischen der Wirkung des Lösungsmittels und irgend einer physikalischen oder chemischen Eigenschaft desselben ist nicht zu erkennen. Daß eine Umsetzung des Diazomethans mit dem Lösungsmittel keine Rolle spielt, ergibt sich daraus, daß die Ausbeute an Polymethylen in allen Fällen nahezu quantitativ ist.

Außer von den eben genannten Borverbindungen wird das Diazomethan von einer ganzen Reihe von Metall- und Nichtmetallhaloiden zersetzt. Die folgende Tafel 5 gibt eine Übersicht über die nach dieser Richtung hin angestellten Versuche.

Tafel 5.



Antimonpentachlorid[17]), Quecksilberchlorid und Kupferchlorid werden durch Diazomethan[18]) reduziert und schieden deshalb als Katalysatoren aus.

Die Einwirkung der Metall- bezw. Nichtmetallhaloide auf das Diazomethan verläuft offenbar zum größten Teile in anderem Sinne wie die Zersetzung des Diazomethans durch Borsäureester. Dies ergibt sich einmal daraus, daß die Polymethylenabscheidung nicht quantitativ, ja in einigen Fällen äußerst gering ist und daß die Geschwindigkeitskonstanten, wie die beiden folgenden Beispiele zeigen (Tabelle X u. XI) außerordentlich stark abfallen.

Tabelle X.

Angewandt ca. 1/300 Mol Diazomethan und 1/10 000 Mol Katalysator in 11 ccm Anisol. Temp. = 17°.
Katalysator: Zinkchlorid.

Zeit in Min.	ccm Stickstoff	Proz. zersetztes Diazomethan	K.
0,30	10	12,5	0,45
3,62	15	18,9	0,058
15,17	20	25,2	0,019
35,22	25	31,6	0,011
60	28,5	36,0	0,0076
90	31,8	40,0	0,0056
unendl.	79,4	100	—

Mittel: 0,092

Tabelle XI.

Konzentrationen wie oben.
Katalysator: Antimontrichlorid.

Zeit in Min.	ccm Stickstoff	Proz. zersetzter Diazomethan	K.
0,34	10	15	0,48
0,83	15	22,4	0,30
3,21	20	30	0,11
7,43	25	37,6	0,063
19,7	30	45,2	0,031
46,87	35	52,5	0,016
unendl,	66,7	100	—

Mittel: 0,166

17) Die Reduktion des Antimonpentachlorids läßt sich aus der Entfärbung der stark dunkelbraun gefärbten Anisollösung beim Zusatz von Diazomethanlösung erkennen. Beim Titantetrachlorid tritt bei höherer Temp. eine ähnliche Reaktion ein.

18) Meerwein und Burneleit, B. 61, 1843. (1928).

Im Hinblick auf die von Hellermann und Newman[19]) angestellten Untersuchungen über die Einwirkung von Quecksilberchlorid auf Diazomethan wird man annehmen dürfen, daß sich auch die oben genannten Metall- bezw. Nichtmetallhaloide mit dem primär entstehenden Methylen unter Bildung von katalytisch weniger wirksamen metallorganischen Verbindungen vereinigen. Die präparative Bestätigung dieser Annahme steht noch aus.

Ein besonders auffallendes Verhalten zeigt das Titantetrachlorid. Während alle übrigen Haloide etwa die der angewandten Diazomethanmenge äquivalente Menge Stickstoff entwickeln, ist die Gasmenge beim Titantetrachlorid etwa um 40—50% größer als der Theorie entspricht. Die einzige Erklärung hierfür ist die, daß das Titantetrachlorid im Gegensatz zu dem Verhalten aller übrigen bisher untersuchten Katalysatoren das Diazomethan unter Bildung von Aethylen zersetzt. Die Bestätigung dieser Annahme steht noch aus.

Läßt man Diazomethanlösungen längere Zeit stehen, wobei sie eine teilweise Selbstzersetzung erleiden und bestimmt dann an solch gealterten Lösungen nach Zusatz von Borsäureestern die Zersetzungsgeschwindigkeit, so beobachtet man, daß dieselbe sich gegenüber derjenigen einer frisch bereiteten Diazomethanlösung wesentlich verkleinert hat. Die in den Tafeln 6 u. 7 wiedergegebenen Versuche wurden so ausgeführt, daß zunächst die Zersetzungsgeschwindigkeit einer frisch bereiteten Diazomethanlösung bestimmt wurde. Dann wurde die gleiche Lösung 96 Stunden aufbewahrt, wobei sie täglich mit Diazomethan neu gesättigt wurde. Zum Vergleich sind die Geschwindigkeitskonstanten der beiden Versuchsreihen einander gegenübergestellt (Tab. XII, Taf. 6 u. 7).

Tabelle XII.

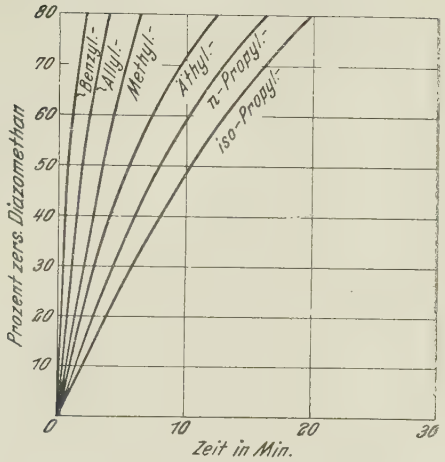
Angewandt ca. 1/300 Mol Diazomethan und 1/5000 Mol Katalysator in 11 ccm Anisol. Temp. = 17°.

Borsäureester	K_1 frisch bereitet	K_2 nach 96 Stdn.	$\frac{K_1}{K_2}$
Benzylesfer	0,56	0,095	5,9
Allylester	0,37	0,066	5,6
Methylester	0,20	0,038	5,4
Aethylester	0,13	0,020	6,5
n-Propylester	0,096	0,018	5,3
iso-Propylester	0,076	0,014	5,4

19) Hellermann und Newman, Am. Soc. **54**, 2859. (1932).

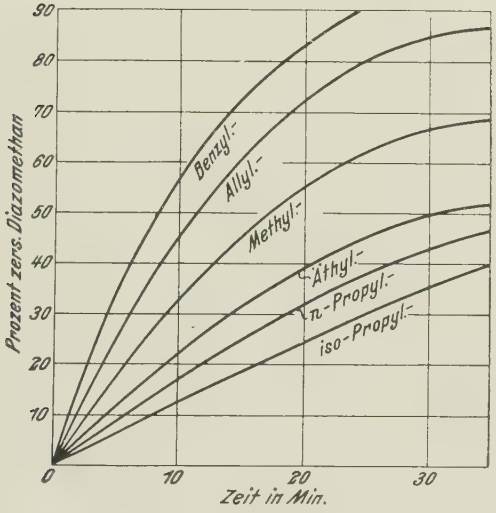
Tafel 6.

frisch bereitete Lösung.



Tafel 7.

gealterte Lösung.



Wie man sieht, beträgt die Zersetzungsgeschwindigkeit bei der gealterten Diazomethanlösung etwa ein Fünftel bis ein Sechstel der frisch zubereiteten Lösung.

Eine in der gleichen Richtung liegende Beobachtung[20]) macht man, wenn man gasförmiges Diazomethan in eine 10%ige Lösung von Borsäure-n-butylester in Benzol einleitet. Anfangs findet momentan Entfärbung und Polymethylenabscheidung statt. Nach dem Einleiten größerer Mengen Diazomethans wird die Zersetzungsgeschwindigkeit immer geringer, sodaß sie schließlich ganz aufhört. Bei der Destillation wurde der Borsäureester unverändert in nahezu quantitativer Ausbeute wiedergewonnen.

Diese überraschenden Beobachtungen sind offenbar nicht anders zu deuten, als daß bei der Selbstzersetzung des Diazomethans äußerst geringe Mengen eines negativen Katalysators entstehen, welcher die Geschwindigkeit des durch Borsäureester bewirkten Diazomethanzerfalls stark herabsetzt.

Um diese Annahme zu erhärten wurde folgender Versuch gemacht: 1 Liter einer ätherischen Diazomethanlösung, dargestellt nach Arndt und Amende[21]) aus Nitrosomethylharnstoff und Natronlauge, wurde 8 Wochen unter Verwendung eines Quecksilberverschlusses bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Hierbei zerfällt ein Teil des Diazomethans und zwar anfangs ziemlich rasch, später sehr langsam. Es beträgt der Diazomethangehalt:

Sofort nach der Darstellung	10,6 g im Liter
Nach 18 Tagen	8,5 g im Liter
Nach 8 Wochen	5,0 g im Liter.

Die Lösung wurde nunmehr mit der Quecksilberlampe 10 Stunden lang belichtet, da nach Angabe von Hantzsch[22]) Diazomethanlösungen im Sonnenlicht in kurzer Zeit zersetzt werden. Die gealterte Diazomethanlösung erwies sich bei der Belichtung mit der Quarzlampe auffallend beständig. Nach 10stündiger Belichtung betrug der Diazomethangehalt noch 4,7 g im Liter.

Nunmehr wurde von der gealterten und belichteten Diazomethanlösung die Zersetzungsgeschwindigkeit unter Verwendung von Borsäure-n-butylester als Katalysator in der üblichen Weise bestimmt (Probe 1), dann wurde der Aether mit dem Diazomethan größtenteils abdestilliert und eine Probe des Destillats in derselben Weise zersetzt (Probe 2). Die zurückbleibende vom Diazomethan befreite ätherische Lösung wurde vom Polymethylen (170 mg) abfiltriert und der Aether abdestilliert; es hinterblieb eine schwach gelblich gefärbte Masse (1,3 g) von aminartigem Geruch und vaselinartiger Konsistenz. Das Polymethylen wurde in der Kälte mit 2 ccm Anisol digeriert und vom Polymethylen abfiltriert. Diese Lösung wurde ebenso wie der Aetherrückstand auf ihre antikatalytische Wirksamkeit bei der Diazomethanzersetzung durch Borsäureester geprüft. Das Ergebnis dieser Versuche ist aus Tabelle XIII ersichtlich.

20) Diese Beobachtung wurde zuerst von H. Meerwein und Th. Bersin gemacht.

21) Arndt und Amende, Ztschr. angew. Chemie 43, 444. (1930).

22) Hantzsch, B. 34, 2522. (1901).

Tabelle XIII.

Angewandt wurde in allen Fällen 1/1000 Mol Borsäure-n-butylester, ca. 1/300 Mol Diazomethan in 21 ccm Aether[23]) bezw. 11 cm Anisol.

	K.
Probe 1. Die äther. Lösung nach 8 Wochen zersetzt	0,0036
Probe 2. Nach Abdest. d. Diaz. m. d. Aether	0,017
Anisol-Diazomethanlösung ohne Zusatz	0,27
Anisol-Diazomethanlösung + 5 mg d. Rückst.	0,049
Anisol-Diazomethanlösung + 1 ccm d. Ausz.	0,018

Da es wenig aussichtsreich erschien, die geringen Mengen dieser antikatalytisch wirkenden Zersetzungsprodukte zu isolieren und zu identifizieren, habe ich die Wirksamkeit solcher Stoffe untersucht, deren Bildung bei der Selbstzersetzung des Diazomethans aus Analogiegründen möglich war. Als erste Verbindung wurde das Tetrazin geprüft. In der Tat erwies sich dasselbe als äußerst stark wirksamer negativer Katalysator (Tab. XIV).

Tabelle XIV.

Antikatalytische Wirkung des Tetrazins und der Tetrazincarbonsäure auf die katalytische Diazomethanzersetzung durch Borsäureester. Angewandt ca. 1/300 Mol Diazomethan in 11 ccm Anisol. Temp. = 17°.

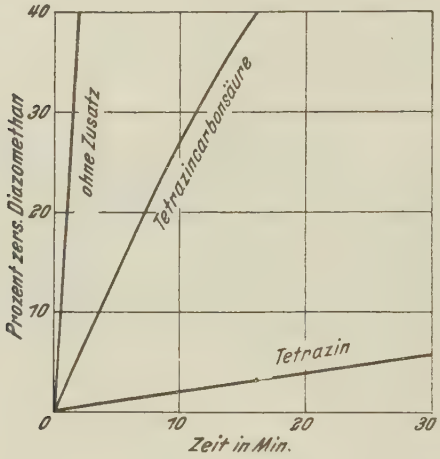
Katalysator	Katalysator-Konz. in 11 ccm Lösung	Antikatalysator	Antikat. Konz. in 11 ccm Lösung	K.
Borsäure-äthylester	22 mg = 1/6600 Mol	—	—	0,089
„ „	„	Tetrazin	0,7 mg	0,019
		Tetrazincarbonsäure	1,5 mg	0,023
Borsäure-n-butylester	224 mg = 1/1000 Mol	—	—	0,31
„ „	„	Tetrazin	1,8 mg	0,0033
		Tetrazincarbonsäure	3,4 mg	0,036

Hierbei ist zu bemerken, daß die Tetrazincarbonsäure durch das Diazomethan sofort in ihren Methylester verwandelt wird, der in diesem Falle den eigentlichen Antikatalysator darstellt.

23) Die ätherische Lösung war so verdünnt, daß in diesem Falle, abweichend von allen übrigen Versuchen, 20 ccm d. Lösung genommen werden mußten.

Noch augenfälliger wird die antikatalytische Wirkung des Tetrazins und der Tetrazincarbonsäure durch folgende graphische Darstellung (Tafel 8) demonstriert.

Tafel 8.



Es wurde daraufhin eine ganze Reihe ringförmiger Stickstoffverbindungen untersucht, die jedoch wie Tab. XV zeigt, keine antikatalytische Wirkung besitzen. Bei diesen Versuchen wurde auf 1 Mol Borsäureäthylester etwa ⅓ Mol der entsprechenden Verbindung zugesetzt (Tab. XV).

Tabelle XV.

Angewandt ca 1/300 Mol Diazomethan, 1/3600 Mol Borsäureäthylester und 1/12 000 Mol Antikatalysator in 11 ccm Anisol. T. 17°.

Verbindung	K.
Ohne Zusatz	0,15
Methylbenzimidazol	0,12
„ indazol	0,14
„ pyrimidin	0,12
„ imidazol	0,12
Dipyridyl	0,13
Pyridin	0,13
Chinolin	0,14

Erst bei der Verwendung von größeren Mengen von Pyridin und Chinolin macht sich eine Verzögerung bemerkbar, die aber in

diesem Falle zweifellos darauf zurückzuführen ist, daß der Borsäureester durch Komplexbildung mit dem Pyridin bezw. Chinolin gebunden wird; hat doch B. Rank[24]) nachgewiesen, daß die Borsäureester mit Ammoniak, zu allerdings nur bei tiefen Temperaturen beständigen Molekülverbindungen von der Zusammensetzung $B(OR)_3.4NH_3$ zusammentreten. Demgemäß werden Pyridin- bezw. Chinolinlösungen von Diazomethan durch Borsäureester nicht zersetzt.

Was nun die Wirkungsweise der verschiedenen Katalysatoren auf die Diazomethanzersetzung anbetrifft, so kann es nicht zweifelhaft sein, daß sich die Katalysatoren in erster Phase an das 3-wertige Stickstoffatom des Diazomethans unter Bildung von Molekülverbindungen der allgemeinen Formel CH_2:N·N...Kat. addieren. Das geht schon daraus hervor, daß die sämtlichen als Katalysatoren wirksamen Substanzen mit Ammoniak oder Ammoniakderivaten Molekülverbindungen zu bilden vermögen und daß, soweit Beobachtungen darüber vorliegen, die Wirksamkeit der Katalysatoren mit zunehmender Stabilität der Ammoniakanlagerungsverbindungen wächst. So geben das Bortriäthyl und die Borhaloide[25]) sehr stabile Ammoniakanlagerungsverbindungen. Daß auch die Borsäureester mit Ammoniak zu allerdings nicht sehr stabilen Molekülverbindungen zusammentreten, wurde bereits erwähnt. Vom Aluminiumchlorid, Zinkchlorid, Titantetrachlorid, Phosphortrichlorid, Siliciumtetrachlorid und dem Antimontrichlorid sind Ammoniakanlagerungsverbindungen[26]) beschrieben. Über die relative Beständigkeit dieser Anlagerungsverbindungen ist nichts Genaueres bekannt, ebensowenig über die Beständigkeit der Ammoniakverbindungen der verschiedenen Borsäureester. In letzterem Falle läßt sich jedoch auf Grund folgender Beobachtung eine gewisse Aussage machen.

Vor einiger Zeit haben H. Meerwein und Th. Bersin[27]) nachgewiesen, daß die Borsäureester die Fähigkeit besitzen, Alkalialkoholate unter Bildung von komplexen Alkali-Boralkoholaten zu addieren:

$$B(OR)_3 + NaOR \rightleftarrows [B(OR)_4]\,Na.$$

In alkoholischer Lösung werden diese komplexen Alkali-Boralkoholate bis zu einem bestimmten Gleichgewicht wieder in ihre Komponenten gespalten. Nach den Untersuchungen von W. Overbeck[28]) hängt die Lage des Gleichgewichts bei gleichen Konzentrationen sehr stark von der Natur des mit dem Boratom verbundenen

---

24) B. Rank, Diss. Marburg 1931.
25) W. G. Mixter, Am. Chem. J. **2**, 153; (1894). Frankland, A. **124**, 135. (1862).
26) Joannis, Compt. rend. **135**, 1106; (1902). Rose, Compt. rend. **52**, 734. (1860). Rose, Pogg. **16**, 57. (1840).
27) H. Meerwein und Th. Bersin, A. **476**, 113 (1929).
28) W. Overbeck, Diss. Marburg 1933.

Alkoxyls ab. Parallel mit dieser verschiedenen Additionsneigung der Borsäureester für Alkohole bezw. Alkali-Alkoholate dürfte die Stabilität der Ammoniakanlagerungsprodukte gehen. Es ist ist nun sehr bemerkenswert, daß eine fast vollkommene Parallele besteht zwischen der Neigung der verschiedenen Borsäureester zur Addition von Alkali-Alkoholaten und ihrer Wirksamkeit bei der katalytischen Diazomethanzersetzung. Dies ersieht man aus der Tab. XVI, die der Dissertation von W. Overbeck entnommen ist:

Tabelle XVI.

Borsäureester	Anlagerung von Alkoholat in %	Konzentration d. Lösung Mol/Liter.
Benzylester	100	0,01
Allylester	100	0,01
Methylglykolester	100	0,01
Methylester	100	0,026
Aethylester	86	0,01
n-Propylester	82,6	0,01
iso-Propylester	36,5	0,01

Beim Borsäure-methyl, -allyl, -benzyl, und -methylglykolester erfolgt also die Anlagerung von Alkalialkoholat bei den angegebenen Konzentrationen praktisch quantitativ. Zwischen der Additionsneigung dieser Ester ist also in diesem Falle kein Unterschied zu erkennen. Ein solcher ergibt sich aber, wenn man die an sich viel geringere Neigung der Arsenigsäureester und Kieselsäureester zur Anlagerung von Alkalialkoholaten mit heranzieht. Die folgende Tabelle XVII gibt die bei diesen Estern gewonnenen Ergebnisse wieder.

Tabelle XVII.

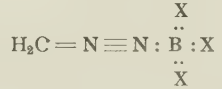
Ester	Anlagerung von Alkoholat in %. Konzentration: 0,01 Mol/Liter.
Arsenigsäurebenzylester	86
Arsenigsäuremethylester	67
Arsenigsäureaethylester	53,7
Kieselsäurebenzylester	43
Kieselsäuremethylglykolester	33,8
Kieselsäureallylester	25

Die Parallele zwischen der Neigung der Borsäureester zur Addition von Alkalialkoholaten und ihrer Wirksamkeit bei der kata-

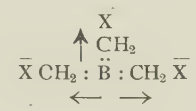
litischen Zersetzung des Diazomethans ist also nahezu vollkommen. Nur beim Benzyl- und Methylglykol-ester ist die Reihenfolge vertauscht, wobei es zweifelhaft ist, ob es sich hierbei um einen prinzipiellen Unterschied oder einen Versuchsfehler bei der einen oder der anderen Bestimmung handelt.

Aus dieser weitgehenden Übereinstimmung muß man schließen, daß die katalytische Wirksamkeit der Borsäureester, auf die Diazomethanzersetzung auf eine primäre Anlagerung derselben an das Diazomethan zurückzuführen ist.

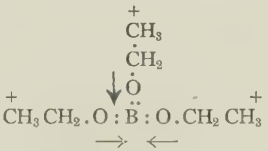
Der Grund für diese große Neigung der Borsäureester zur Komplexbildung mit Verbindungen des 3-wertigen Stickstoffes und des 2-wertigen Sauerstoffs liegt in dem Bestreben des Boratoms, sein Elektronensextett durch Angliederung eines weiteren Elektronenpaares zur stabileren Achterschale zu ergänzen. Ein derartiges unverbundenes Elektronenpaar besitzen die Verbindungen des 3-wertigen Stickstoffs und des 2-wertigen Sauerstoffs. Die Anlagerungsverbindungen des Diazomethans mit den Borverbindungen wird man daher, wenn man zunächst von einer ausführlichen Elektronenformel des Diazomethans absieht, folgendermaßen formulieren können:



Die verschieden starke Neigung der Borsäureester zur Komplexbildung und im Zusammenhang damit ihre verschieden starke katalytische Wirksamkeit bei der Diazomethanzersetzung ist so zu deuten, daß in den negativ substituierten Borsäureestern die Elektronen im Sinne der Formel



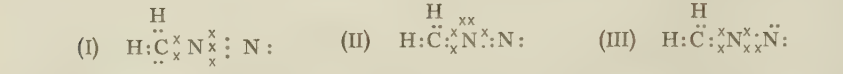
vom Boratom fortgezogen werden und sich damit dessen Neigung zur Aufnahme eines vierten Elektronenpaares vergrößern wird. Bei den Borsäureestern der höher molekularen Alkohole und des Isopropylalkohols wirken die Alkylgruppen als positive Substituenten, also Elektronen abstoßend.



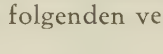
Damit verringert sich die Neigung dieser Borsäureester zur Komplexbildung und im Zusammenhang damit ihre katalytische Wirksamkeit bei der Diazomethanzersetzung.

Auch von dem weiteren Zerfall der primär entstehenden Molekülverbindungen und dem Mechanismus der Polymethylenbildung kann man sich auf Grund elektronentheoretischer Betrachtungen ein einleuchtendes und begründetes Bild machen.

Für das Diazomethan sind unter Zugrundelegung der Oktett-Theorie die folgenden drei Elektronenformeln [29]) in Betracht zu ziehen,

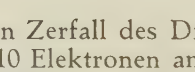


die zueinander im Verhältnis der Resonanz oder Mesomerie stehen, d. h. die wahre Formel des Diazomethans wird einen Zwischenzustand zwischen den obigen drei Elektronenverteilungsmöglichkeiten darstellen. Bei den folgenden Betrachtungen werde ich mich der Elektronenformel I in der folgenden vereinfachten Schreibweise

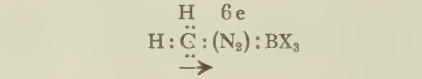


bedienen, die den leichten Zerfall des Diazomethans unter Abspaltung von N_2 mit seinen 10 Elektronen am besten wiedergibt.

In den Komplexverbindungen bewirkt die Komplexbildung



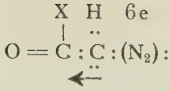
einen Elektronenzug im Sinne des Pfeils auf das dem Stickstoffatom und Kohlenstoffatom gemeinsame Elektronenpaar und damit eine Verfestigung der an das Stickstoffatom gebundenen Elektronen. Die Folge davon ist, daß die beiden Stickstoffatome als Stickstoffmolekül mit seinen 10 Elektronen abgespalten werden.



Die Komplexbildung wirkt demnach entgegengesetzt wie die Einführung negativer Substituenten in das Diazomethanmolekül, die einen Elektronenzug in umgekehrtem Sinne und damit eine Stabilisierung der Diazoverbindung bedingen.

---

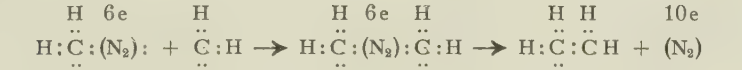
29) Hellermann, Am. Soc. **57**, 139; (1935). **54**, 2862; (1932); **50**, 1716. (1928).



Daher die größere Beständigkeit des Diazoessigesters und der Diazoketone, die schließlich im Diazomalonester ihr Maximum erreicht[30]).

Die Auffindung negativer Katalysatoren bei der katalytischen Diazomethanzersetzung kann als sicherer Beweis dafür angesehen werden, daß es sich bei der Polymethylenbildung aus Diazomethan um eine Kettenreaktion handelt.

Man wird annehmen müssen, daß das bei der katalytischen Diazomethanzersetzung auftretende Methylenradikal die Zersetzung weiterer Diazomethanmoleküle einleitet. Die Wirkungsweise des Methylenradikals auf das Diazomethan ist wahrscheinlich die gleiche wie diejenige der Borverbindungen, da das Methylenradikal ebenso wie die Borverbindungen ein Sextett und damit die Neigung zur Aufnahme eines weiteren Elektronenpaares besitzt. Man kann daher die Kettenreaktion der Polymethylenbildung folgendermaßen formulieren:



Aus dem Methylenradikal und dem Diazomethan entsteht danach wieder ein Radikal mit einem Sextett, sodaß die Reaktion bis zum Abbruch der Kette fortschreiten kann.

Danach stellt das Methylenradikal den eigentlichen Katalysator dar, während die Borverbindungen die Reaktion durch die Bildung des Methylens nur einleiten. Der Vorgang ist also ein autokatalytischer, was mit der erwähnten geringen Geschwindigkeit der Reaktion zu Beginn derselben übereinstimmt.

Der Abbruch der Kette erfolgt entweder durch Bildung eines hochmolekularen Olefins oder Cycloparaffins, oder durch Anlagerung irgend welcher bei der Reaktion entstehenden Nebenprodukte an die Enden der Kette. Alle Versuche, einen Stickstoffgehalt des entstehenden Polymethylens nachzuweisen, sind jedoch ohne Erfolg gewesen. Die Prüfung erfolgte in der Weise, daß 0,5 g Polymethylen nach Kjeldahl aufgeschlossen wurden und das in der üblichen Weise in Freiheit gesetzte und abdestillierte Ammoniak mit Nesslers Reagens colorimetrisch bestimmt wurde; selbst mit dieser empfindlichen Probe hat sich im Polymethylen kein Stickstoff nachweisen lassen. Der Kettenabbruch erfolgt danach sehr wahrscheinlich durch Bildung eines Olefins oder Cyloparaffins.

30) Vgl. Bradley und Robinson, Am. Soc. **52**, 1560. (1930).

Die Wirkungsweise des Tetrazins ist zweifellos so zu deuten, daß das Tetrazin das bei der Startreaktion entstehende Methylenradikal unter Anlagerung an die sehr reaktionsfähige Stickstoffdoppelbindung abfängt und so die Ausbildung der Kette verhindert. Da das Polymethylen sehr hochmolekular ist (vgl. seine weiter unten beschriebenen Eigenschaften), genügt eine geringe Menge von negativem Katalysator, um die Reaktion sehr stark zu verzögern oder sogar völlig zu verhindern. Die Verhältnisse liegen also hier ganz ähnlich wie bei den Autoxydationsvorgängen, wo das primär entstehende reaktionsfähige Moloxyd, das die Reaktionskette auslöst, durch das selbst leicht oxydable Antioxygen (Hydrochinon, Pyrogallol usw.) zerstört und damit der Ablauf der Kettenreaktion verhindert wird.

Man wird daher eine negativ katalytische Wirkung in bezug auf die Diazomethanzersetzung bei solchen Verbindungen erwarten dürfen, die selbst mit großer Energie mit Diazoessigester und ähnlichen an und für sich weniger reaktionsfähigen aliphatischen Diazoverbindungen reagieren. Hierher gehören außer dem Tetrazin der Azodicarbonsäureester, das Azodibenzoyl, das Nitrosobenzol, das Thiobenzophenon und andere [31]). Ich hatte leider keine Gelegenheit mehr diese Substanzen auf ihre antikatalytische Wirksamkeit zu prüfen.

Nachdem durch die vorstehenden Versuche bewiesen war, daß bei der katalytischen Diazomethanzersetzung durch Borverbindungen primär das außerordentlich reaktionsfähige Methylenradikal entsteht, habe ich Versuche gemacht, dieses Methylenradikal mit anderen Verbindungen umzusetzen.

Derartige Versuche erschienen nicht aussichtslos, da es Staudinger und Kupfer [32]) sowie Rice und Glasebrook [33]) gelungen war, beim Durchleiten eines Kohlenoxyd-Diazomethangemisches durch ein auf 400—500° erhitztes Quarzrohr die reichliche Bildung von Keten entsprechend der Reaktionsgleichung

$$CH_2N_2 + CO = N_2 + CH_2{:}CO$$

nachzuweisen.

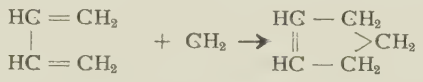
Das Keten wurde durch Umsetzen mit Anilin zu Acetanilid identifiziert. Auf diesem Wege erhielt Rice-Glasebrook aus 0,8 g Diazomethan mehr als 1 g Acetanilid. In Anlehnung an diese Versuche habe ich Diazomethan mit einem großen Überschuß von Kohlenoxyd in ein Gemisch von Anilin (2 g), Borsäure-n-butylester (10 g) und Benzol (40 g) eingeleitet. Es ließ sich jedoch kein Acetanilid nachweisen, vielmehr wurde das Diazomethan wie bei Abwesenheit von Kohlenoxyd quantitativ in Polymethylen und Stickstoff zerlegt.

---

31) Staudinger, B. **49**, 2524. (1916). Müller, B. **47**, 3001. (1914).
32) Staudinger u Kupfer, B. **45**, 508. (1912).
33) Rice und Glasebrook, Am. Soc. **56**, 2381. (1934).

Dieser Unterschied in dem Reaktionsverlauf bei hohen und tiefen Temperaturen hängt offenbar damit zusammen, daß, wie Paneth[34]) und Lautsch nachgewiesen haben, die Lebensdauer von Radikalen bei tiefer Temperatur viel geringer ist als bei höheren und daß ferner die Reaktionsfähigkeit des Kohlenoxyds erst bei hoher Temperatur in Erscheinung tritt.

Ich habe weiter versucht das Methylenradikal mit Butadien umzusetzen, in der Erwartung nach der Gleichung



Cyclopenten zu erhalten. Zu diesem zweiten Versuch wurde in eine 10%ige Lösung von Borsäure-n-butylester in Butadien bei —70° Diazomethan eingeleitet. Es konnte jedoch kein Cyclophenten nachgewiesen werden, vielmehr wurde das Diazomethan auch in diesem Falle quantitativ in Polymethylen und Stickstoff zerlegt. Diese Versuche zeigen, daß die Bildung des Polymethylens bei der katalytischen Diazomethanzersetzung so rasch vor sich geht, daß eine Umsetzung mit dem entstehenden Methylenradikal nur bei ungewöhnlich reaktionsfähigen Verbindungen zu erwarten ist.

Das bei der katalytischen Zersetzung des Diazomethans durch Borsäureester entstehende Polymethylen besitzt insofern ein erhebliches Interesse, als es die denkbar einfachste hochmolekulare Substanz darstellt und man hoffen darf, daß die Untersuchung dieser Verbindung ein Licht auf einige ungeklärte Fragen anderer hochmolekularer Substanzen werfen wird.

Wie bereits erwähnt, entsteht das Polymethylen[35]), wenn auch nur in minimaler Menge, bei der Selbstzersetzung ätherischer Diazomethanlösungen sowie als Nebenprodukt[36]) bei der Methylierung einiger Verbindungen, wie des β-Arylhydroxylamins, des Nitroacetaldehydrazons und anderer. Bamberger[37]) beschreibt das Polymethylen kurz als ein anscheinend emorphes, kreideähnliches Pulver vom Schmelzpunkt 128°, sehr wenig löslich in organischen Lösungsmitteln, am ehesten noch in siedendem Cumol und Pyridin. Durch Auflösen in siedendem Cumol und Wiederausfällen mit der sechsfachen Menge Petroläther konnte es gereinigt werden. Die bei der Selbstzersetzung ätherischer Diazomethanlösungen und bei der Methylierung entstehenden Polymethylenmengen sind jedoch so minimal, daß eine eingehende Untersuchung unmöglich war.

Die Darstellung des Polymethylens durch Zersetzung von Diazomethanlösungen durch Borsäureester macht das

34) Paneth und Lautsch, Soc. **1935**, 381.
35) v. Pechmann, B. **31**, 2640. (1898).
36) Bamberger, B. **33**, 955. (1906).
37) Bamberger, B. **33**, 959. (1900).

Polymethylen zu einer relativ leicht zugänglichen Substanz. Wie schon erwähnt, ist die Ausbeute an Polymethylen, bezogen auf das angewandte Diazomethan, praktisch quantitativ. Zur Darstellung des Polymethylens verfuhr ich anfangs so, daß ich das aus Nitrosomethylurethan und 6%iger Natriumglykolatlösung dargestellte Diazomethan mit Natriumhydroxyd trocknete und unter Rühren und Kühlung mit Eiswasser in eine 10%ige benzolische Borsäure-n-butylesterlösung einleitete. Das Einleitungsrohr war glockenförmig erweitert, um eine Verstopfung durch das sich in dicken Klumpen abscheidende Polymethylen zu verhindern. Einfacher gewinnt man das Polymethylen in der Weise, daß man sich nach Angaben von Arndt und Amende[38]) aus Nitrosomethylharnstoff und wässeriger Natronlauge eine ca. 1,5%ige benzolische oder ätherische Diazomethanlösung darstellt und in die über Ätznatron getrocknete Diazomethanlösung unter Rühren und Eiskühlung eine mit dem betr. Lösungsmittel verdünnte Borsäure-n-butylesterlösung eintropfen läßt (ca 1,8 g Borsäure-n-butylester auf 10 g Diazomethan). Um das durch den bei der Zersetzung entstehenden Stickstoff mitgerissene Diazomethan nicht zu verlieren, leitet man das abziehende Gas noch durch eine etwa 10%ige Lösung von Borsäure-n-butylester in dem angewandten Lösungsmittel.

Das sich in dicken Klumpen abscheidende Polymethylen wird durch mehrmaliges Dekantieren mit Benzol möglichst vom Borsäure-n-butylester befreit, abgesogen, mehrmals mit Äther ausgewaschen und im Vakuum bei 100° getrocknet. Dann wird es nacheinander mit verdünnter Schwefelsäure, verdünnter Natronlauge und Wasser gründlich gewaschen und getrocknet. Das so erhaltene Produkt hat je nach dem angewandten Lösungsmittel ein verschiedenes Aussehen. Aus ätherischer Lösung gewonnenes Polymethylen bildet eine weiße, filtrierpapierähnliche Masse, während das aus benzolischer Lösung gewonnene Produkt ein mehr pergamentähnliches Aussehen besitzt. Es fühlt sich etwas fettig an, ähnlich wie Talkum. In den üblichen organischen Lösungsmitteln, ebenso in Chlorbenzol, Benzonitril, Pyridin und Chinolin ist es vollkommen unlöslich; mit Lösungsmitteln wie Chlorbenzol, Benzonitril, Naphthalin und Chinolin quillt es stark auf zu einer durchscheinenden gelatineähnlichen Masse. In sehr hochsiedenden Lösungsmitteln wie α-Chlornaphtalin und Oktadecylchlorid, löst es sich zu einer ziemlich viskosen Flüssigkeit auf, aus der es sich beim Erkalten in Form feinverteilter Flocken abscheidet. Auch in Paraffinöl löst es sich in der Hitze und liefert beim Erkalten der Lösung eine vaselinähnliche Masse.

Gegen chemische Agentien ist es außerordentlich widerstandsfähig. Durch rauchende Salpetersäure wird es auch in der Hitze nicht angegriffen. Konzentrierte Schwefelsäure und Chromsäure-Schwefelsäure oxydieren es in der Siedehitze nur sehr langsam. Wie

---

38) Arndt und Amende, Ztschr. angew. Chem. **43**, 444. (1930).

bereits erwähnt, erwies sich das Polymethylen als vollkommen stickstoffrei.

Beim vorsichtigen Erhitzen schmilzt das Polymethylen unter gleichzeitiger geringer Gasentwicklung bei ca. 300—400° zu einer grauen Flüssigkeit zusammen, die beim Erkalten zu einer paraffinartigen Masse erstarrt. Aus 0,8 g Polymethylen wurden 4,5 ccm eines Gases erhalten, von denen 0,5 ccm durch Bromwasser absorbiert werden, also olefinartigen Charakter besitzen. Der Gasrest bestand aus Luft, die offenbar von dem Polymethylen sehr stark adsorbiert wird. Durch das Schmelzen wird das Polymethylen vercrackt, die Ausbeute an diesem vercrackten Kohlenwasserstoff ist nahezu quantitativ. Der entstehende KW. ist, wenn auch ziemlich schwer, in Eisessig, Propionsäure, Chlorbenzol, Xylol und Amylacetat löslich. Am besten kristallisiert er aus Eisessig, aus dem er sich beim Erkalten in Form weißer Flocken abscheidet. Die verschiedenen bei der Kristallisation erhaltenen Fraktionen zeigen sämtlich den gleichen Schmelzpunkt von 126°. Es scheint demnach, daß das Crackprodukt einen einheitlichen Kohlenwasserstoff darstellt. Die Elementaranalyse führt zu der Zusammensetzung $(CH_2)_x$. Die Molekulargewichtsbestimmung in Campher nach Rast führt zu einem Molekulargewicht von 1750. Die Formel des Kohlenwasserstoffes ist also ungefähr $C_{125}H_{250}$ bezw. $C_{125}H_{252}$. Das spezifische Gewicht wird zu $d_{21}^{126,5}$ = D 0,774 ermittelt. Gegenüber Brom erwies sich der Kohlenwasserstoff als gesättigt. Durch 10stündiges Erhitzen mit Salpetersäure (D = 1,075) auf 130°, sowie bei längerem Behandeln mit Chlorsulfonsäure in der Kälte wird der Kohlenwasserstoff verkohlt.

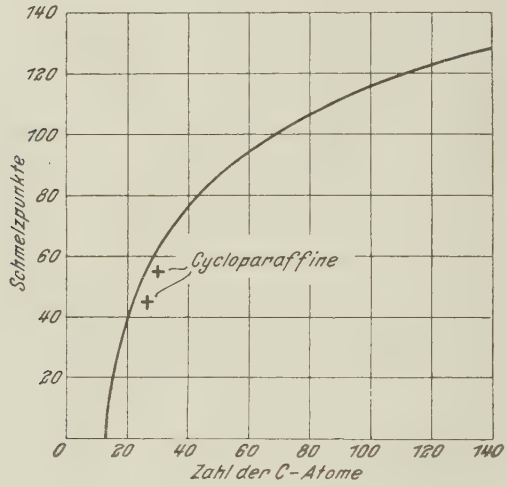
Der Schmelzpunkt und das spezifische Gewicht des Crackkohlenwasserstoffes stimmen gut mit den für ein normales Paraffin oder Cycloparaffin vom Molekulargewicht 1750 zu erwartenden Werten überein. In der folgenden Tafel 9 (S. 28) sind die Schmelzpunkte der normalen Paraffinkohlenwasserstoffe in Abhängigkeit von ihrer Gliederzahl eingetragen. Der Schmelzpunkt von 109° wurde von Staudinger und Steiger an einem aus Hartparaffin erhaltenen, nicht ganz einheitlichen Kohlenwasserstoff vom Molekulargewicht ca. 1100, also von der Zusammensetzung $C_{80}H_{162}$ beobachtet.

Wie man sieht, besitzt der aus dem Crackprodukt erhaltene Kohlenwasserstoff vom Schmelzpunkt 126,5° etwa die für einen Kohlenwasserstoff der Zusammensetzung $C_{125}H_{252}$ zu erwartende Schmelzpunktshöhe.

Bei den normalen Cycloparaffinen beobachtet man bei den Anfangsgliedern ein Oszillieren der Schmelzpunkte. Aber vom 26-Ring anfangend, scheinen auch hier die Schmelzpunkte regelmäßig mit der Gliederzahl anzusteigen, jedoch sind über den 30-Ring hinaus keine Schmelzpunkte von Cycloparaffinen bekannt. Es ist jedoch anzu-

nehmen, daß diese Schmelzpunkte nicht sehr von denen der normalen Paraffinkohlenwasserstoffe abweichen.

Tafel 9.



Die spezifischen Gewichte der normalen Paraffinkohlenwasserstoffe nähern sich mit steigender Gliederzahl dem Endwert D_4^{20} = 0,864, der den Wert für das spezifische Gewicht der CH_2-Gruppe darstellt.

Dem gleichen Endwert streben auch die Dichten der normalen Cycloparaffine zu. Aus dem am Crackkohlenwasserstoff ermittelten spezifischen Gewicht $D_4^{126{,}5}$ = 0,774 berechnet sich unter Zugrundelegung des von Ruzicka[39]) und Mitarbeitern für hochmolekulare Paraffine und Cycloparaffine ermittelten Ausdehnungskoeffizienten Δ_1 = 0,006 das spezifische Gewicht bei 20° D_4^{20} = 0,838. Die geringfügige Abweichung vom obigen Grenzwert dürfte damit zusammenhängen, daß es schwer ist, den Kohlenwasserstoff völlig luftfrei zu erhalten.

Die physikalischen Methoden erlauben es demnach nicht, eine Entscheidung darüber zu treffen, ob in dem Crackkohlenwasserstoff ein normaler Paraffinkohlenwasserstoff oder ein Cykloparaffin vorliegt. Dagegen erscheint mir das Verhalten des Polymethylens beim Vercracken nur mit Annahme eines hochmolekularen Cycloparaffins für das Polymethylen und den Crackkohlenwasserstoff vereinbar zu sein. Es ist nicht ersichtlich, wie aus einem normalen Paraf-

39) M. Stoll, G. Stoll-Comte Helv. Act. **13**, 1157. (1930). Ruzicka, Helv. Act. **13**, 1120. (1930).

finkohlenwasserstoff bei der Vercrackung ein einheitlicher gesättigter Kohlenwasserstoff entstehen soll. Dies ist jedoch verständlich bei der Annahme eines Cycloparaffins.

Auf Grund der gleichartigen spezifischen Gewichte der hochmolekularen Paraffine und Cycloparaffine ist anzunehmen, daß ihre Moleküle einen gleichartigen Bau besitzen. Nun ist durch röntgenographische Untersuchung bewiesen, daß die normalen Paraffinkohlenwasserstoffe in festem Zustande aus parallel gelagerten Zickzackketten aufgebaut sind. In ähnlicher Weise wird man sich vorzustellen haben, daß die normalen hochmolekularen Cycloparaffine aus parallelen Zickzackketten aufgebaut sind, die an beiden Enden durch mehrere CH_2-Gruppen verbunden sind. Es ist verständlich, daß bei der Vercrackung das Molekül ausschließlich an diesen Enden auseinanderreißt.

Eine völlige Klärung dieser Verhältnisse ist erst dann zu erwarten, wenn es gelingt, die katalytische Diazomethanzersetzung so zu leiten, daß niedermolekulare Polymethylenpräparate entstehen, die sich umkristallisieren lassen und von denen sich auf röntgenographischem Wege Strukturaufnahmen machen lassen. Anzeichen dafür, daß dies möglich ist, sind bereits vorhanden. So zeigt, wie bereits Bamberger beobachtet hat, das bei der Selbstzersetzung von ätherischen Diazomethanlösungen entstehende Polymethylen eine geringfügige Löslichkeit, und uns ist es bereits einmal gelungen, ein Polymethylen aus Benzonitril in Form kleiner Kristallnadeln zu erhalten. Damit ist der Weg für die weitere Erforschung dieses für die Struktur der hochmolekularen Verbindungen wichtigen Kohlenwasserstoffes vorgezeichnet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE.

Darstellung des Diazomethans.

Das Diazomethan wurde nach Angaben von H. Meerwein und W. Burneleit[40]) aus Nitrosomethylurethan und 6%iger Natriumglykolatlösung dargestellt. 5 ccm Nitrosomethylurethan wurden in kleinen Portionen zu je 5 Tropfen zu 12 ccm der Natriumglykolatlösung zulaufen gelassen und gewartet, bis diese zersetzt waren. Um Explosionen zu vermeiden, wurde ein langsamer Stickstoffstrom durch die Apparatur geleitet. Die Zersetzungsdauer für 5 ccm Nitrosomethylurethan betrug etwa 2 Stunden. Das Diazomethan wurde zur Entfernung der letzten Reste von Wasser und Alkoholspuren durch ein mit Ätznatron gefülltes U-Rohr geleitet und dann in das eisgekühlte Lösungsmittel eingeleitet.

Reinigung der Lösungsmittel.

Das Anisol wurde 10—12 Mal mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt, dann 12 Stunden mit verdünnter schwefelsaurer Ferrosulfatlösung geschüttelt und mit Calciumchlorid getrocknet. Um die letzten Reste von Wasser zu entfernen, läßt man es noch 12 Stunden über Natrium stehen, destilliert vom Natrium ab und bewahrt das Anisol in braunen Flaschen auf. Das Methylcylohexan wurde 5 Std. mit konz. Schwefelsäure dann mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, 12 Std. über Natrium stehen lassen und vom Natrium abdestilliert. Alle übrigen Lösungsmittel wurden nur vorher sorgfältig destilliert.

Die Borsäureester wurden nach den Angaben von W. Overbeck bereitet[41]).

Kinetische Untersuchungen.

1) Einwirkung von Borsäureestern auf Diazomethan-Anisol-Lösungen. (Zahlenbelege zu den Tafeln 1, 2 und 3 und den Tabellen I—V).

Angewandt wurden in allen Fällen ca 1/300 Mol Diazomethan und die angegebene Menge Borsäureester in 11 ccm Anisol.

Katalysator: Borsäuremethylester (1/5000 Mol).

Zeit in Min.	ccm Stickstoff	Proz. zersetzes Diazomethan	K.
3	32,0	47,7	0,20
4	38,2	57,0	0,20
5	44,1	65,7	0,20
6	48,1	71,6	0,20
7	51,5	77,0	0,20
8	54,3	81,2	0,19
9	56,3	84,1	0,19
unendl.	67,0	100	—
			Mittel: 0,20

40) Meerwein und Burneleit, B. **61**, 1840. (1928).
41) W. Overbeck, Diss. Marburg 1933.

Katalysator: Borsäure äthylester (1/15 000 Mol).

Zeit in Min.	ccm Stickstoff	Proz. zersetztes Diazomethan	K.
6	15,6	23,0	0,044
8	19,6	28,1	0,042
10	22,2	32,5	0,039
12	25,4	37,4	0,039
15	30,1	44,5	0,039
18	33.9	49,8	0,037
22	36,1	53,3	0,035
unendl.	67,8	100	—
			Mittel: 0,039

Katalysator: Borsäure methylester (1/10 000 Mol).

Zeit in Min.	ccm Stickstoff	Proz. zersetztes Diazomethan	K.
2	12,5	17,8	,010
3	17,5	25,8	0,098
4	22,0	32,6	0,098
5	25,3	37,4	0,091
6	28,7	42,5	0,090
7	32,1	47,5	0,090
12	44,7	66,2	0,087
unendl.	67,5	100	—
			Mittel: 0,093

Katalysator: Borsäure äthylester (1/10 000 Mol).

Zeit in Min.	ccm Stickstoff	Proz. zersetztes Diazomethan	K.
4	12,5	18.6	0,051
5	18·0	26,8	0,062
7	22,8	34,0	0,060
9	27,7	41,3	0,060
10	29,4	43,7	0,058
12	32,6	48,7	0,055
15	37,7	56,3	0,055
unendl.	67,0	100	—
			Mittel: 0,058

Katalysator: Borsäure-n-propylester (1/5000 Mol).

Zeit in Min.	ccm Stickstoff	Proz. zersetztes Diazomethan	K.
3	22,0	32,4	0,13
5	28,9	42,5	0.11
7	34,0	50,0	0,098
9	38,9	57,2	0,094
11	42,0	61,7	0,087
12	44,2	65,0	0,087
15	49,1	12,2	0,085
unendl.	68,0	100	—
			Mittel: 0,094

Katalysator: Borsäure-n-propylester (1/10 000 Mol).

Zeit in Min.	ccm Stickstoff	Proz. zersetztes Diazomethan	K.
3	10,0	14,8	0,053
4	12.4	18,4	0,051
6	17,1	25,3	0,048
8	21,9	32,5	0,048
10	25,3	37,4	0,048
12	29,0	42,8	0,046
15	32,6	48,2	0,044
unendl.	67,6	100	—
			Mittel: 0,048

Katalysator: Borsäure-n-propylester (1/15 000 Mol).

Zeit in Min.	ccm Stickstoff	Proz. zersetztes Diazomethan	K.
9	18,1	26,6	0,034
12	22,2	37,7	0,034
15	26,0	38,3	0.032
18	28,3	41,7	0,030
21	31,6	26,5	0,030
26	34,7	51,2	0,028
35	42,2	62,1	0,028
unendl.	67,7	100	—
			Mittel: 0,031

Katalysator: Borsäure-iso-propylester (1/2500 Mol).

Zeit in Min.	ccm Stickstoff	Proz. zersetztes Diazomethan	K.
3	23,7	35,3	0,15
4	28,8	43,0	0,14
5	33,9	50,6	0,14
6	37,8	56,5	0,14
7	41,6	62,0	0,14
8	44,4	66,2	0,13
9	47,3	70,7	0,13
unendl.	67,0	100	—
			Mittel: 0,14

Katalysator: Borsäure-n-butylester (1/1000 Mol).

Zeit in Min.	ccm Stickstoff	Proz. zersetztes Diazomethan	K.
1,05	10	13,5	0,14
1,41	20	27,0	0,22
1,79	30	40,5	0,29
2,02	35	47,5	0,32
2,28	40	54,0	0,34
2,64	45	60,8	0,35
3.06	50	67,5	0,37
3,61	55	74,3	0,38
4,45	60	81,0	0,38
unendl.	74	100	—
			Mittel: 0,31

Katalysator: Borsäure-benzylester (1/5000 Mol).

Zeit in Min.	ccm Stickstoff	Proz. zersetztes Diazomethan	K.
1	32,7	48,7	0,67
2	46,9	70,1	0,60
3	54,4	81,2	0,56
4	58,2	86,7	0,51
5	61,7	92,4	0,48
unendl.	67,1	100	—
			Mittel: 0,56

Katalysator: Borsäure-benzylester (1/10 000 Mol).

Zeit in Min.	ccm Stickstoff	Proz. zersetztes Diazomethan	K.
1	18,8	27,6	0,32
2	28,9	42,4	0,28
3	37,3	54,8	0,28
4	43,3	63,3	0,26
5	46,5	68,5	0,24
6	50,8	74,7	0,24
unendl.	67,9	100	—
			Mittel: 0,27

Katalysator: Borsäure-benzylester (1/25 000 Mol).

Zeit in Min.	ccm Stickstoff	Proz. zersetztes Diazomethan	K.
1,49	15	20,5	0,15
2,26	25	34,3	0,18
2,7	30	41,2	0,20
3,18	35	47,8	0,20
3,75	40	54,7	0,21
7.53	60	82,2	0,22
unendl.	73	100	—
			Mittel: 0,19

Katalysator: Borsäure-allylester (1/5000 Mol).

Zeit in Min.	ccm Stickstoff	Proz. zersetztes Diazomethan	K.
1	23,8	35,2	0,44
2	36,7	54,2	0,39
3	45,1	66,6	0,37
4	52,3	77,2	0,37
5	55,6	82,3	0,35
6	62,0	91,6	0,33
9	62,5	92,3	0,32
unendl.	67,6	100	—
			Mittel: 0,37

Katalysator: Borsäure-allylester (1/10 000 Mol).

Zeit in Min.	ccm Stickstoff	Proz. zersetztes Stickstoff	K.
2	20,0	29,6	0,17
3	26,9	39,8	0,17
4	33,4	49,4	0,17
5	38,4	56,7	0,17
6	42,6	62,8	0,17
7	46,4	68,5	0,16
8	49,6	73,3	0,16
uuendl.	67,6	100	—
			Mittel: 0,17

Katalysator: Borsäure-methylglykolester (1/25 000 Mol).

Zeit in Min.	ccm Stickstoff	Proz. zersetztes Diazomethan	K.
1	13,8	18,3	0,20
1,5	24,7	32,7	0,26
2	32,3	42,7	0,27
2,5	39.3	51,7	0,29
3	45,2	59,8	0,30
3,5	49,8	66,2	0,30
unendl.	75,6	100	—
			Mittel: 0,27

Katalysator: Borsäure-monochloräthylester (1/25 000 Mol).

Zeit in Min,	ccm Stickstoff	Proz. zersetztes Diazomethan	K.
0,67	10	14,7	0,23
1	19,4	28,4	0,33
1,17	23,7	34,7	0,36
2	37,8	55,7	0,40
2,67	45,9	67,5	0,42
3	48,7	71,5	0,42
3,5	52,3	76,8	0,42
unendl	68,2	100	—
			Mittel: 0,37

Katalysator: Borsäure-trichloräthylester (1/25 000 Mol).

Zeit in Min.	ccm Stickstoff	Proz. zersetztes Diazomethan	K.
0,08	20	28,6	4,2
0,12	30	42,6	4,6
0,14	40	57,2	6,1
0,18	50	71,5	7,0
0,25	60	85,5	7,8
unendl.	70	100	—
			Mittel: 5,9

2) Einwirkung von anderen Borverbindungen auf Diazo-methan-anisollösungen (Zahlenwerte zu der Tafel 4 und der Tabelle VI[42]).

Angewandt in allen Fällen ca. 1/300 Mol Diazomethan in 11 ccm Anisol. Temp. 17°.

Katalysator: Pyroboracetat (1/1 000 000 Mol).

Zeit in Min.	ccm Stickstoff	Proz. zerselztes Diazomethan	K.
6	4,8	6,3	0,011
12	5,5	7,2	0,0063
20	5,9	7,7	0,0040
30	6,3	8,3	0,0029
45	7.0	9,2	0,0022
60	7,6	10,0	0,0018
90	8,6	11,3	0,0014
unendl.	76,4	100	—
			Mittel: 0,0042

Katalysator: Bortriäthyl (1/1 000 000 Mol).

Zeit in Min.	ccm Stickstoff	Proz. zersetztes Diazomethan	K.
0,08	10	11,2	1,5
0,15	20	22,4	1,7
0,23	30	33,7	1,8
0,33	40	45,0	1,8
0,46	50	56,2	1,8
0,57	60	67,4	2,0
0,62	70	78,7	2,5
unendl.	89	100	—
			Mittel: 1,9

3) Einwirkung von Metallchloriden auf Diazomethan-anisollösungen (Zahlenwerte zu der Tafel 5)[43]).

Angewandt in allen Fällen ca. 1/300 Mol Diazomethan und 1/10 000 Mol Metallchlorid in 11 ccm Anisol. Temp. 17°.

Katalysator: Aluminiumchlorid.

Zeit in Min.	ccm Stickstoff	Proz. zersetztes Diazomethan	K.
0,06	10	11,9	2,1
0,1	20	23,8	2,7
0,13	30	35,8	3,4
0,17	40	47,7	3,8
0,22	50	59,5	4,1
0,28	60	71,5	4,4
0,37	70	83,4	4,8
0,55	75	89,4	4,1
1,07	80	95,4	2,8
unendl.	84	100	—
			Mittel: 3,6

42) Die Werte für Borfluorid und Bortrichlorid s. S. 11.
43) Die Werte für Zinkchlorid und Antimontrichlorid s. S. 13.

Katalysator: Phosphortrichlorid.

Zeit in Min.	ccm Stickstoff	Proz. zersetztes Diazomethan	K.
0,56	10	12,3	2,3
7,12	15	18,2	0,28
24,17	20	24,3	0,011
37,22	25	30,4	0,0097
59,25	30	36,6	0,0077
unendl.	82,2	100	—
			Mittel: 0,55

Katalysator: Zinntetrachlorid.

Zeit in Min.	ccm Stickstoff	Proz. zersetztes Diazomethan	K.
0,67	10	13,6	2,0
3,64	20	26,6	0,85
7.54	25	33,2	0,54
33,42	35	46,6	0,012
69,5	40	53,2	0,011
91,67	42,2	56,0	0,009
unendh	75,2	100	—
			Mittel: 0,58

Katalysator: Siliciumtetrachlorid.

Zeit in Min.	ccm Stickstoff	Proz. zersetztes Diazomethan	K.
0,59	10	14,2	0,26
1,52	15	21,3	0,15
2,63	20	28,3	0,13
4,27	25	35,6	0,10
9,65	35	49,6	0.072
15,8	40	56,5	0,053
26,96	45	63,6	0,039
44,08	50	71,2	0,028
unendl.	70,5	100	—
			Mittel: 0,10

Mit Titantetrachlorid als Katalysator wurden innerhalb 0,23 Min. 112 ccm Gas entwickelt, während aus der Diazomethantitration ca. 80 ccm Stickstoff berechnet wurden.

4) Einfluß des Lösungsmittels auf die Zersetzungsgeschwindigkeit des Diazomethans durch Borsäureester (Zahlenwerte zu der Tabelle IX S. 12).

Angewandt in allen Fällen ca. 1/300 Mol Diazomethan und 1/1000 Mol Borsäure-n-butylester in 11 ccm Lösungsmittel. Temp. 17°.

Lösungsmittel: p-Xylol.

Zeit in Min.	ccm Sticktsoff	Proz. zersetztes Diazomethan	K,
0,59	10	15,2	0,28
0,99	20	30,3	0,36
1,24	25	37.8	0,38
1,56	30	45,3	0,38
1,94	35	53	0,38
2,52	40	60,6	0,37
3,33	45	68.2	0,35
4,87	50	75,7	0,30
7,	53,3	80,8	0,24
unendl.	66,	100	—
			Mittel: 0,34

Lösungsmittel: Anisol.

Zeit in Min.	ccm Stickstoff	Proz. zersetztes Diazomethan	K.
1,05	10	13,5	0,14
1,79	30	40,5	0,29
2,02	35	47,5	0,32
2,28	40	54,	0,34
2,64	45	60,8	0.35
3,06	50	67,5	0,37
4,45	60	81,	0,38
unendl.	74	100	—
			Mittel: 0,31

Lösungsmittel: Nitrobenzol.

Zeit in Min.	ccm Stickstoff	Proz. zersetztes Diazomethan	K.
1.02	10	10.1	0,11
1.5	15	15.1	0,11
1.84	20	20.2	0,13
2.11	25	25.2	0,14
2.38	30	30.3	0,15
2.62	35	35.3	0,17
2.84	40	40.4	0,18
3.07	45	45.4	0,20
3.31	50	50.4	0,21
3.61	55	55.4	0,22
3.91	60	60.5	0,24
4.29	65	65.5	0,25
4.75	70	70.6	0,26
5.35	75	75.6	0,27
unendl.	99.2	100	—
			Mitttel: 0,19

Lösungsmittel: Acetophenon.

Zeit in Min.	ccm Stickstoff	Proz. zersetztes Diazomethan	K.
1,71	10	12,3	0,076
3,37	20	24,7	0,075
4,17	25	30,8	0.087
4,94	30	37	0,092
5,73	35	43,2	0,097
6,56	40	49,4	0,10
7,45	45	55,5	0,11
8,44	50	61,6	0,11
9,57	55	67,7	0,11
unendl.	81,8	100	—
			Mittel: 0,095

Lösungsmittel: Amyläther.

Zeit in Min.	ccm Stickstoff	Proz. zersetztes Diazomethan	K.
2	6,1	8,7	0,046
4	9,2	13,1	0,035
6	14,4	22,9	0,038
7	17,6	25,1	0,041
8	20,9	29,8	0,045
9	24,3	34,7	0,046
10	27,5	39,3	0,050
11	30,8	44	0,053
12	33,8	48,3	0,055
13	36,7	52,2	0,056
15	41,1	58,2	0,058
17	44,6	63,6	0,059
20	48,8	69,8	0,059
25	53,6	76,5	0,058
30	56,9	81,4	0,056
unendl.	70	100	—
			Mittel: 0,050

Lösungsmittel: Amylacetat.

Zeit in Min.	ccm Stickstoff	Proz. zersetztes Diazomethan	K.
10	5,4	7,3	0.0074
12	6,4	8,5	0,0075
15	8,3	11,0	0,0079
18	11	14,7	0,0088
21	14,3	19,1	0,010
24	18,2	24,3	0,012
27	22,8	30,4	0,013
30	27,5	36,7	0,015
33	32,5	43,3	0,017
36	37,3	49,7	0,019
39	41,8	55,8	0,020
42	45,7	61,2	0,022
45	49,6	66,1	0,024
49	52,8	70,4	0,025
54	58	77,3	0,026
unendl.	76	100	—
			Mittel: 0,016

Lösungsmittel: Methylcyclohexan.

Zeit in Min.	ccm Stickstoff	Proz. zersetztes Diazomethan	K.
3	4,3	7,8	0,028
6	5,6	10	0,017
10	7,1	12,7	0,014
21	10,8	19,3	0,010
26	12,6	22,6	0,0097
30	14	25	0,0097
42	17,9	32	0,0092
147	33	59	0,0060
247	39,8	71,3	0,0050
unendl.	56	100	—
			Mittel: 0,012

5) Einfluß negativer Katalysatoren auf die Zersetzungsgeschwindigkeit von Diazomethananisollösungen durch Borsäureester.

A. Zersetzungsgeschwindigkeit gealterter Diazomethanlösungen (Zahlenwerte zu den Tafeln 6 u. 7 und der Tabelle XII, S. 19. Die Zersetzungsgeschwindigkeiten der frisch bereiteten Lösungen sind auf S. 30—34 wiedergegeben.

Die Diazomethanlösung hatte 96 Stunden bei Zimmertemperatur gestanden.

Angewandt in allen Fällen ca. 1/300 Mol Diazomethan und 1/5000 Mol Borsäureester in 11 ccm Anisol. Temp. 17°.

Katalysator: Borsäure-benzylester.

Zeit in Min.	ccm Stickstoff	Proz. zersetztes Diazomethan	K.
2	12,3	18,2	0,099
3	16,9	25,1	0,097
4	21,5	31,8	0,095
5	25,4	37,6	0,095
7	32,6	48,3	0,095
10	41,1	61,0	0,095
15	50,5	74,9	0,092
unendl.	67,3	100	—
			Mittel: 0,095

Katalysator: Borsäure-allylester.

Zeit in Min.	ccm Stickstoff	Proz. zersetztes Diazomethan	K.
3	13	19,2	0,071
4	15,9	23,4	0,067
5	19,2	28,3	0,067
7	25,3	37,3	0,067
9	30,8	45,4	0,065
12	35,7	52,6	0,062
15	40,3	59,5	0,060
unendl.	67,9	100	—
			Mittel: 0,066

Katalysator: Borsäure-methylester.

Zeit in Min.	ccm Stickstoff	Proz. zersetztes Diazomethan	K.
10	23,2	34	0,041
14	28,8	42,2	0,039
18	34,6	50,7	0,039
22	38,0	55,7	0,038
25	41,1	60,2	0,038
30	45,6	66,8	0,038
40	49,5	72,6	0,035
unendl.	68,2	100	—
			Mittel: 0,038

Katalysator: Borsäure-äthylester.

Zeit in Min.	ccm Stickstoff	Proz. zersetztes Diazomethan	K.
15	18,1	26,6	0,020
20	22,9	33,7	0,020
25	27,4	40,3	0,020
30	31,2	45,8	0,020
35	34,5	50,7	0,020
40	37,7	55,5	0,020
45	40,3	59,4	0,020
unendl.	67,9	100	—
			Mittel: 0,020

Katalysator: Borsäure-n-propylester.

Zeit in Min.	ccm Stickstoff	Proz. zersetztes Diazomethan	K.
10	9,5	14	0,018
15	15,4	22,8	0,018
20	20	29,5	0,018
25	24,2	35,7	0,018
30	27,8	41	0,018
40	34	50,2	0,018
50	39,5	58,2	0,018
unendl.	67,7	100	—
			Mittel: 0,018

Katalysator: Borsäure-isopropylester.

Zeit in Min.	ccm Stickstoff	Proz. zersetztes Diazomethan	K.
15	13	19,1	0,014
20	17	25	0,015
25	20,5	30,2	0,014
35	26,7	39,2	0,014
46	31,9	47	0,014
55	36,1	53	0,014
65	39,8	58,5	0,013
unendl.	68	100	—
			Mittel: 0,014

B. Entstehung negativer Katalysatoren bei der Selbstzersetzung ätherischer Diazomethanlösungen (Zahlenwerte zu der Tab. XIII S. 17).

Angewandt ca 1/300 Mol Diazomethan und 1/1000 Mol Borsäure-n-butylester in 20 ccm Äther. (Nach 8wöchentlichem Stehen der Lösung). Temp. = 17°.

Zeit in Min.	ccm Stickstoff	Proz. zersetztes Diazomethan	K.
30	10,1	14,6	0,0052
60	13	18,7	0,0035
90	16,3	23,6	0,0032
120	18,7	27,8	0,0026
unendl.	69,1	100	—
			Mittel: 0,0036

Von der vorherigen Lösung abdestillierte ätherische Diazomethanlösung. Konzentration wie oben.

Zeit in Min.	ccm Stickstoff	Proz. zersetztes Diazomethan	K.
15	11,5	18	0,014
20	17,2	26,9	0,016
25	22,5	35,2	0,016
30	27	42,2	0,018
35	30,6	48	0,018
40	33,7	52,2	0,018
45	35,8	56,1	0,018
unendl.	63,8	100	—
			Mittel: 0,018

Angewandt ca 1/300 Mol Diazomethan und 1/1000 Mol Borsäure-n-butylester in 11 ccm Anisol. Temp. = 17°. Zusatz von 1 ccm des Polymethylen-Auszuges.

Zeit in Min.	ccm Stickstoff	Proz. zersetztes Diazomethan	K.
9,6	10	14,4	0,016
14,33	15	21,6	0,017
19,05	20	28,7	0,018
23,45	25	35,9	0,019
28,07	30	43,1	0,020
33,08	35	50,3	0,021
unendl.	69,6	100	—
			Mittel: 0,018

Konzentration wie oben. Zusatz von 5 mg des Ätherrückstandes.

Zeit in Min.	ccm Stickstoff	Proz. zersetztes Diazomethan	K.
4,47	10	13,7	0,033
5,68	15	20,5	0,040
6,87	20	27,3	0,047
8,22	25	34,2	0,051
9,68	30	41	0,055
11,28	35	47,8	0,058
13,01	40	54,7	0,060
unendl.	73	100	—
			Mittel: 0,049

C. Tetrazin und Tetrazincarbonsäure als negative Katalysatoren. (Zahlenwerte zu Tafel 8 S. 17 und Tabelle XIV S. 18).

Angewandt ca. 1/300 Mol Diazomethan und 1/1000 Mol Borsäure-butylester in 11 ccm Anisol. Temp. = 17°. Ohne Zusatz.

Zeit in Min.	ccm Stickstoff	Proz. zersetztes Diazomethan	K.
1,06	10	13,5	0,14
1,79	30	40,5	0,29
2,02	35	47,5	0,32
2,28	40	54	0,34
2,64	45	60,8	0,35
3,06	50	67,5	0,37
3,61	55	74,3	0,38
unendl.	74	100	—
			Mittel: 0,31

Konzentrationen wie oben. Zusatz von 3,4 mg = 1/50 000 Mol Tetrazincarbonsäure.

Zeit in Min.	ccm Stickstoff	Proz. zersetztes Diazomethan	K.
6,56	15	20,2	0,035
8,91	20	27	0,036
11,4	25	33,7	0,036
17,21	35	46,4	0,037
21,03	40	54	0,037
25,43	45	60,6	0,037
37,92	55	74,1	0,036
unendl.	74,2	100	—
			Mittel: 0,036

Konzentrationen wie oben. Zusatz von 1,8 mg = 1/50 000 Mol Tetrazin.

Zeit in Min.	ccm Stickstoff	Proz. zersetztes Diazomethan	K.
30	7,5	10,6	0,0037
90	17,7	24,9	0,0032
150	26,6	37,3	0,0031
210	33,5	47	0,0031
unendl.	71,2	100	—
			Mittel: 0,0033

Angewandt ca. 1/300 Mol Diazomethan und 1/6600 Mol Borsäure-Äthylester in 11 ccm Anisol. T. = 17°. Ohne Zusatz.

Zeit in Min.	ccm Stickstoff	Proz. zersetztes Diazomethan	K.
5	21,4	35,4	0,087
8	30,9	51,1	0,087
10	35,7	59	0,089
12	40,2	66,8	0,089
15	44,7	74	0,089
17	47,2	78,8	0,089
20	50,3	83,5	0,089
unendl.	60,3	100	—
			Mittel: 0,089

Konzentrationen wie oben. Zusatz von 1,5 mg = 1/100 000 Mol Tetrazincarbonsäure.

Zeit in Min.	ccm Stickstoff	Proz. zersetztes Diazomethan	K.
20	23,1	38,4	0,024
25	27,1	45,3	0,024
30	30,1	50	0,023
35	33,3	55,5	0,023
40	35,1	58,6	0,022
45	37,8	63	0,022
50	40,1	66,8	0,022
unendl.	60,1	100	—
			Mittel: 0,023

Konzentrationen wie oben. Zusatz von 0,7 mg = 100 000 Mol Tetrazin.

Zeit in Min.	ccm Stickstoff	Proz. zersetztes Diazomethan	K.
20	20	32,8	0,019
25	22,6	37,2	0,019
30	25,6	42,6	0,019
35	29	48,7	0,019
40	31,9	52,5	0,019
45	34,1	56	0,019
50	36,5	60,1	0,019
unendl.	60,7	100	—
			Mittel: 0,019

D. Zusatz verschiedener Substanzen auf die Wirksamkeit als negative Katalysatoren (Zahlenbelege zur Tabelle XV S. 18).

Angewandt ca. 1/300 Mol Diazomethan und 1/3600 Mol Borsäure-Äthylester. Temp. = 17°. Zusatz von 1/12 000 Mol Antikatalysator.

Zusatz: N-Methylbenzimidazol.

Zeit in Min.	ccm Stickstoff	Proz. zersetztes Diazomethan	K.
3	17,5	29	0,12
4	22,1	36,6	0,12
5	25,8	42,8	0,12
6	29,7	49,3	0,12
7	32,9	54,5	0,11
8	35,4	58,7	0,11
10	40,2	66,6	0,11
unendl.	60,3	100	—
			Mittel: 0,11

Konzentrationen wie oben.
Zusatz: 2-Methylindazol.

Zeit in Min.	ccm Stickstoff	Proz. zersetztes Diazomethan	K.
3	21,6	35,2	0,14
4	26,3	43,2	0,14
5	30,6	50,2	0,14
6	34,6	57	0,14
7	37,6	61,8	0,14
8	40,6	66,7	0,14
10	45,5	75	0,14
unendl.	60,7	100	—
			Mittel: 0,14

Konzentrationen wie oben. Zusatz: 2-Methylpyrimidin.

Zeit in Min.	ccm Stickstoff	Proz. zersetztes Diazomethan	K.
3	18,8	31	0,12
4	23,5	38,6	0,12
5	27	44,3	0,12
6	30,8	50,6	0,12
7	34,1	56	0,12
8	37,1	61	0,12
12	45,5	74,8	0,12
unendl.	60,8	100	—
			Mittel: 0,12

Konzentrationen wie oben. Zusatz: 4-Methylimidazol.

Zeit in Min.	ccm Stickstoff	Proz. zersetztes Diazomethan	K.
3	18,4	30,6	0,12
4	23,1	38,4	0,12
6	31,2	51,8	0,12
8	37,5	62,3	0,12
10	42	69,8	0,12
12	45,9	76,4	0,12
15	50	83,1	0,12
unendl.	60,1	100	—
			Mittel: 0,12

Konzentrationen wie oben. Zusatz: $\alpha\alpha'$-Dipyridyl.

Zeit in Min.	ccm Stickstoff	Proz. zersetztes Diazomethan	K.
3	20,1	33,5	0,14
4	24,9	41,4	0,13
6	33,2	55,2	0,13
8	39,6	65,7	0,13
10	44,4	73,8	0,13
12	47,5	79	0,13
14	50,7	84,5	0,13
unendl.	60,2	100	—
			Mittel: 0,13

Konzentrationen wie oben. Zusatz: Pyridin.

Zeit in Min.	ccm Stickstoff	Proz. zersetztes Diazomethan	K.
3	20,3	33,8	0,14
4	25,4	42	0,14
5	29,6	48,9	0,13
6	33,5	55,5	0,13
8	39,4	65,1	0,13
10	44,3	73,1	0,13
12	47,8	79,2	0,13
unendl.	60,6	100	—
			Mittel: 0,13

Konzentrationen wie oben. Zusatz: Chinolin.

Zeit in Min.	ccm Stickstoff	Proz. zersetztes Diazomethan	K.
4	26,2	43,8	0,14
5	30,7	50,4	0,14
6	34,4	56,4	0,14
8	40,8	67	0,14
10	45,6	74,6	0,14
12	49,2	80,5	0,14
14	51,5	84,5	0,14
unendl.	61	100	—
			Mittel: 0,14

Untersuchungen über das Polymethylen.

1) Darstellung des Polymethylens durch Einleiten von gasförmigem Diazomethan in eine benzolische Lösung von Borsäure-n-butylester.

In einen mit 12 ccm 6%iger Natriumglykolatlösung beschickten 75 ccm fassenden Ladenburgkolben läßt man unter Schütteln 5 ccm Nitrosomethylurethan in Portionen zu je 5 Tropfen eintropfen und wartet, bis diese zersetzt sind, bevor man weitere 5 Tropfen Nitrosomethylurethan zufließen läßt. In 2 Stunden ist die Entwicklung beendet. Das Diazomethan streicht, um die letzten Reste von Wasser und Alkohol zu entfernen, durch ein mit Natriumhydroxyd gefülltes U-Rohr. Durch die Apparatur wird ein langsamer Stickstoffstrom geleitet. Das entwickelte Diazomethan leitet man in einen Rundkolben, der mit 200 g einer 10%igen Lösung von Borsäure-n-butylester in Benzol gefüllt ist. Sämtliche Teile der Apparatur sind durch Schliffe miteinander verbunden.

Aus 5 × 5 ccm = 25,5 g Nitrosomethylurethan wurden 1,14 bezw. 1,01 g Polymethylen erhalten, was einer Ausbeute von 47 bezw. 42% d. Th. entspricht.

Es wurde nun versucht, die Darstellung des Polymethylens in größerem Maßstabe durchzuführen. Als Entwicklungsgefäß diente ein 1 Liter-Rundkolben, der mit einem Rührer mit Quecksilberverschluß, einem Gaseinleitungsrohr für den Stickstoff und einem ziemlichen weiten T-Stück versehen war. Auf das T-Stück konnte mittels Glasschliff der Tropftrichter für das Nitroso-methylurethan aufgesetzt werden, während das zweite Ansatzrohr des T-Stückes zum Ableiten des entwickelten Diazomethans diente und mittels Schliff mit dem U-Rohr verbunden war, das zur Aufnahme des Ätznatrons diente. Das U-Rohr war unter Zwischenschaltung einer Glasspirale mit den Zersetzungsgefäßen für das Diazomethan verbunden. Dieselben bestanden aus zwei hintereinander geschalteten,

länglichen Gefäßen von je 500 ccm Inhalt, die mit Rührer und Quecksilberverschluß versehen waren. Die Führungen für die Rührer dienten gleichzeitig als Einleitungsrohre für das Diazomethan. Um Explosionen zu vermeiden, wurde die Apparatur unter einen Unterdruck von 50—60 mm Wassersäule gesetzt.

In den Entwicklungskolben wurden 180 ccm 6%ige Natriumglykolat-Lösung und in die Zersetzungsgefäße je 300 g Benzol und 30 g Borsäure-n-butylester eingeführt. Innerhalb von 16 Stunden tropften in die Natriumglykolat-Lösung 75 ccm Nitroso-methylurethan. Die Zersetzungsgefäße wurden mit Eis gekühlt.

Es zeigte sich, daß die Diazomethanentwicklung im Laufe des Versuches immer geringer wurde, sodaß gegen Ende kaum noch Diazomethan entstand. Der Grund für diesen gegen Schluß offenbar anders verlaufenden Zerfall des Nitroso-methylurethans konnte nicht aufgeklärt werden. Trotz des Unterdruckes ließen sich bei dieser Arbeitsweise gelegentliche Explosionen nicht vermeiden. Die Ausbeute an Polymethylen war beim Arbeiten in größerem Maßstabe wesentlich geringer als bei den weiter oben beschriebenen Versuchen. Aus 75 ccm Nitrosomethylurethan wurde bei zwei Versuchen 1,9 bezw. 2,0 g Polymethylen erhalten, was einer Ausbeute von 26,3 bezw. 27,9% entspricht.

2) Darstellung des Polymethylens unter Verwendung von Diazomethan aus Nitroso-methyl-Harnstoff.

Wesentlich einfacher und bequemer gestaltet sich die Polymethylendarstellung, wenn man bei der Darstellung des Diazomethans die Gasphase vermeidet und dasselbe aus Nitroso-methylharnstoff und konz. Kalilauge nach Angaben von Arndt und Amende[44]) entwickelt.

In einen mit Rührer versehenen 3-Halskolben bringt man 120 ccm 40%iger Kalilauge und überschichtet dieselbe mit 1 Liter Benzol. Unter Rühren und Eiskühlung trägt man innerhalb von 2 Stunden 40 g feingepulverten Nitroso-methylharnstoffs ein. Die benzolische Diazomethan-Lösung wird von der wässerigen Schicht getrennt, letztere zwei Mal mit je 100 ccm Benzol nachgespült und die vereinigten benzolischen Lösungen 6 Stunden über Ätznatron getrocknet.

Zu der so erhaltenen benzolischen Diazomethan-Lösung (11,6 g Diazomethan) läßt man unter Rühren und Eiskühlung innerhalb 1—1½ Stunden eine Auflösung von 2 ccm Borsäure-n-butylester in 20 ccm Benzol zutropfen. Den entweichenden Stickstoff läßt man durch eine mit weitem Einleitungsrohr versehene Waschflasche streichen, die mit einer 10%igen benzolischen Borsäure-n-butylester-Lösung gefüllt ist.

---

44) Arndt und Amende, Ztschr. angew. Chem. **43**, 445. (1930).

Die Ausbeute an Polymethylen betrug 3,5 g = 65% d. Th. bezogen auf den angewandten Nitrosomethylharnstoff und 91% bezogen auf das Diazomethan. Bei anderen kleinen Versuchen, die zum Teil in anderen Lösungsmitteln ausgeführt wurden, betrug die Polymethylenausbeute 94,4—96% d. Th. bezogen auf das angewandte Diazomethan.

Das nach einem der beiden Verfahren abgeschiedene Polymethylen wird durch Dekantieren vom Benzol getrennt durch zweimaliges Dekantieren mit Benzol von anhaftendem Borsäure-n-butylester befreit, dann 4 Mal mit Äther gewaschen und auf einer Glasinternutsche abgesogen, getrocknet und nacheinander mit verdünnter Schwefelsäure, verdünnter Natronlauge und mit Wasser gründlich ausgewaschen und auf dem Wasserbad im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Eigenschaften des Polymethylens.

Das aus Benzol, Anisol, Methylcylohexan dargestellte Polymethylen bildet eine schwach gelblich gefärbte pergamentähnliche Masse, während das aus ätherischer Lösung gewonnene Polymethylen ein rein weißes, dem Zellstoff ähnliches Aussehen besitzt. Es ist in allen Lösungsmitteln unlöslich, mit Ausnahme von α-Chlornaphthalin und Oktadecylchlorid, in dem es sich in der Wärme etwas auflöst und sich beim Erkalten in Form weißer Flocken ausscheidet.

Analyse: 28,4 mg Sbst. 88,91 mg CO_2 36,16 mg H_2O.

$(CH_2)_x$ Berechnet: C = 85,71%; H = 14,29%.

Gefunden: C = 85,44%; H = 14,13%.

Prüfung auf Stickstoff.

0,511 g Polymethylen werden mit 10 ccm reinster Schwefelsäure von Merck und 1 Tropfen Quecksilber 24 Stunden im Kjeldahlkolben zum Sieden erhitzt. Die entstandene klare Lösung wird mit Natronlauge alkalisch gemacht und von dieser Lösung 100 ccm abdestilliert. Beim Zusatz von Neßlers Reagens zum Destillat entstand eine schwache Rotfärbung. Es wurde nun ein Blindversuch ohne Polymethylen mit denselben Reagentien ausgeführt. Auch in diesem Falle ergab sich beim Zusatz von Neßlers Reagens eine schwache Rotfärbung. Ein Vergleich im Kolorimeter ergab bei dem Hauptversuch und dem Blindversuch die gleiche Farbintensität. Durch Vergleich mit einer Lösung von bekanntem Ammoniakgehalt wurde festgestellt, daß in den abdestillierten 100 ccm 0,1 mg Stickstoff enthalten war. Das Polymethylen erwies sich darnach als vollkommen stickstoffrei.

Prüfung auf Formalazin.

Formalazin ist nach den Angaben von Pulvermacher[45]) in kalter verdünnter Schwefelsäure löslich; diese Lösungen spalten beim Erhitzen Formaldehyd ab. Auf Grund dieser Beobachtung wurde die Prüfung auf Formalazin folgendermaßen ausgeführt: (Hierbei wurde ein Polymethylen verwandt, das nicht mit Säuren vorbehandelt war). 1,5 g Polymethylen wurde mit 50 ccm 2n Schwefelsäure erwärmt und etwa 5 ccm abdestilliert. Auf Zusatz von fuchsinschwefliger Säure trat keine Färbung auf.

Vercrackung des Polymethylens.

Erhitzt man das Polymethylen vorsichtig im Reagensglas mit rußender Flamme, so gelingt es, das Polymethylen ohne nennenswerte Zersetzung und Gasentwicklung zu schmelzen. Langes Erhitzen ist unbedingt zu vermeiden. Die entstandene Schmelze erstarrt beim Abkühlen zu einer grauen ziemlich harten Masse von paraffinartigem Aussehen und Geruch. Der Schmelzpunkt des Crackproduktes schwankt zwischen 104° und 128°. Es mag jedoch vorweg betont werden, daß sämtliche Proben beim Umkristallisieren den gleichen Schmelzpunkt von 126,5° aufweisen. Die Ausbeute an Crackprodukt ist nahezu quantitativ.

Zur Isolierung der beim Vercracken auftretenden Gase wurden 2 g Polymethylen zur Entfernung der Luft in einem mit Schliff und Hahn versehenen 50 ccm-Kölbchen 10 Stunden im Hochvakuum (0,8 mm) auf 100° erhitzt. Nach dem Verschließen des Hahnes wurde das Polymethylen vorsichtig geschmolzen. Nach dem Abkühlen wurde konz. Kochsalzlösung eingesaugt und das Gas in eine Bürette übergedrückt. Es waren 5,2 ccm, beim Schütteln mit Kalilauge wurden 0,2 ccm, beim Schütteln mit Bromwasser 0,4 ccm absorbiert. Der Rest von 4,6 ccm wurde mit 3 ccm Sauerstoff versetzt und in eine Explosionspipette übergeführt. Es tritt keine Volumenänderung ein, auch mit Kalilauge konnte keine Kohlensäure nachgewiesen werden.

Eigenschaften des Crack-Kohlenwasserstoffes.

Der Crack-Kohlenwasserstoff löst sich ziemlich schwer in siedendem Eisessig und Propionsäure, etwas leichter in Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Methylcyclohexan, Amylacetat und Acetylentetrachlorid. Am schönsten kristallisiert er aus Eisessig und Methylcyclohexan. 2 g des Crackkohlenwasserstoffes werden mit 150 ccm Eisessig zum Sieden erhitzt und heiß filtriert. Beim Erkalten scheidet sich der Crackkohlenwasserstoff in Form feiner weißer Flocken von

45) Pulvermacher, B. 26, 2360. (1893).

undeutlich kristallinischem Habitus ab. Er wurde abzentrifugiert und 3 Mal mit Äther gewaschen. Erhalten wurden 160 mg des Crackkohlenwasserstoffes vom Schmelzpunkt 126,5°. Das Produkt ändert bei weiterem Umkristallisieren seinen Schmelzpunkt nicht mehr. Das Filtrat wurde bis auf 10 ccm abdestilliert, beim Erkalten schieden sich weitere 8 mg des Crackkohlenwasserstoffes ab, der den gleichen Schmelzpunkt von 126,5° aufwies. Aus 2 g des Rohproduktes wurden so nach 10maligem Auskochen mit Eisessig 1,65 g an umkristallisiertem Crackkohlenwasserstoff vom Schmelzpunkt 126,5° erhalten. Der beim Umkristallisieren verbleibende Rückstand von 10—20 mg schien im wesentlichen aus Kohlenstoff zu bestehen.

Analyse: 22,3 mg Sbst. 71,26 mg CO_2. 28,32 mg H_2O.
$(CH_2)_x$ Berechnet: C = 85,71%; H = 14,29%.
Gefunden: C = 85,5 %; H = 14,14%.

Molekulargewichtsbestimmung nach Rast.

Angewandt: 8,24 mg Sbst. 72,3 mg Campher.
Δ T = 2,6°
Angewandt: 7,52 mg Sbst. 92,7 mg Campher.
Δ T = 1,9°
Molekulargewicht: 1760 bezw. 1700.

In Benzol und Fenchon war der Crackkohlenwasserstoff für eine Molekulargewichtsbestimmung nicht genug löslich. Mit Acridin tritt beim Erkalten Entmischung ein.

Dichtebestimmung.

Für die Dichtebestimmung wurde ein kleines Pyknometer von etwa 1 ccm Inhalt verwendet, das mit eingeschliffenem und kalibriertem Steigröhrchen versehen war. Der Inhalt des Pyknometers bei 126,5° wurde durch Auswägen mit Quecksilber bestimmt und betrug 0,9379 ccm. Um den Crackkohlenwasserstoff luftfrei zu machen, wurde er 1 Stunde lang im Vakuum auf 127° erhitzt. Das Erhitzen des Pyknometers geschah im Glycerinbad.

Substanz + Pyknometer	=	4,1488 g
Pyknometer leer	=	3,4216 g
Substanz	=	0,7272 g

$D_4^{126,5} = 0,774.$

Einwirkung von Bromdampf auf den Crackkohlenwasserstoff.

288 mg des Crackkohlenwasserstoffes wurden in einem 150 ccm fassenden mit Hahn versehenem Schliffkölbchen durch Schmelzen verteilt und ein zugeschmolzenes Röhrchen mit 123 mg Brom nebst einem Glasstab zum Zertrümmern des Röhrchens eingebracht. Um etwa anhaftendes Wasser zu entfernen, wurde das Kölbchen 1 Std.

im Vakuum bei 100° erhitzt. Nach dem Schließen des Hahnes und Abkühlenlassen des Kölbchens wurde das eingebrachte Bromkügelchen zertrümmert und 24 Stunden im Dunkeln stehen gelassen. Dann läßt man 20 ccm 10%iger Kaliumjodidlösung einsaugen und titriert das abgeschiedene Jod mit Thiosulfat. Zur Bestimmung des durch Wasserstoffsubstitution entstandenen Bromwasserstoffes wurde Kaliumjodatlösung zugegeben und das abgeschiedene Jod wiederum mit Thionsulfat bestimmt. Es wurde nach Zusatz von Kaliumjodidlösung 14,1 ccm n/10 Thiosulfat verbraucht, nach Zusatz von Kaliumjodatlösung 0,75 ccm n/10 Thiosulfat.

Der letzte Wert ist zu verdoppeln, da die Bromwasserstoffbildung auf Wasserstoffsubstitution zurückzuführen ist. Demnach wurden insgesamt 15,6 ccm n/10 Thiosulfat entsprechend 124,5 mg Brom verbraucht. Angewandt wurden 123 mg Brom. Es hat demnach keine Bromanlagerung stattgefunden.

LEBENSLAUF.

Am 23. August 1910 wurde ich, Wilhelm Werle, als Sohn des Lokomotivführers Adam Werle und seiner Gemahlin Katharina geb. Pfaff zu Frankfurt/Main geboren.

Meine Schulausbildung erhielt ich auf folgenden Schulen: Hufnagelmittelschule zu Frankfurt/M., Ostern 1917 bis Ostern 1923; Sachsenhauser-Oberrealschule zu Frankfurt/M.. Ostern 1923—1929: Prof. Brunner's Privatschule zu Frankfurt/Main, Ostern 1929 bis Ostern 1930; Ziehen-Oberrealschule zu Frankfurt/Main, Ostern 1930 bis Ostern 1931. Diese Anstalt verließ ich Ostern 1931 mit dem Reifezeugnis.

Vom S.S. 1931 bis zum W.S. 1932/33 studierte ich an der Universität zu Frankfurt/Main Physik und Mathematik. Im W.S. 1932/33 begann ich an der Universität zu Frankfurt/Main mit dem Studium der Chemie und bestand hier am 9. Dez. 1933 das erste Verbandsexamen, verbunden mit der Prüfung in Physik und am 12. April 1935 das zweite Verbandsexamen, verbunden mit dem Examen für physikalische Chemie. Vom S.S. 1935 bis W.S. 1936/37 war ich in Marburg immatrikuliert und mit der vorliegenden Untersuchung beschäftigt. Am 14. April 1937 bestand ich an der Universität zu Marburg das mündliche Doktorexamen. Vom 15. April 1937 bis 30. September 1937 war ich in Marburg bei Herrn Prof. Dr. Criegee Assistent. Seit 1. Oktober 1937 bin ich bei Herrn Prof. Dr. Criegee Assistent an der Technischen Hochschule zu Karlsruhe.

Meine akademischen Lehrer waren in Frankfurt die Herren: Bonhoeffer, Borsche, v. Braun, F. Hahn, G. Hahn, Hellinger, Jander, Magnus, Meißner, Nacken, Schwarz, Siegel und Wachmuth. In Marburg die Herren: Baars, Bersin, Criegee, Meerwein, Strecker, Thiel und Weigel.

Ihnen allen bin ich für die rege Anteilnahme an meiner Ausbildung zu großem Dank verpflichtet.